

N° d'ordre : 2323

THESE

présentée

pour obtenir

**LE TITRE DE DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
TOULOUSE**

École doctorale : Transfert, dynamique des fluides, énergétique et procédés

Spécialité : Génie des procédés et de l'environnement

Par

Bouchra BELAISSAOUI

**GENERALISATION D'UNE APPROCHE
DE CONCEPTION DE PROCEDES DE DISTILLATION REACTIVE :
APPLICATION A LA PRODUCTION D'HYDROGENE
PAR LE CYCLE THERMOCHIMIQUE I-S**

Soutenue le 09 Février 2006 devant le jury composé de :

M. Xavier JOULIA	Directeur de thèse
M. Jean Pierre CORRIOU	Rapporteur
M. Jean Michel RENEAUME	Rapporteur
Mme. Maria Isabel GALAN LAZARO	Examineur (Président)
Mme. Xuan MEYER	Examineur
M. Vincent GERBAUD	Examineur

À mes parents,

À mes sœurs,

À mes frères,

À ceux qui me sont chers...

Titre : Généralisation d'une approche de conception de procédés de distillation réactive : application à la production d'hydrogène par le cycle thermochimique Iode-Soufre.

Résumé :

La distillation réactive constitue une voie de production prometteuse pour améliorer les procédés conventionnels. Cependant les méthodes, outils et applications proposés dans la littérature se limitent aux systèmes réactifs en phase liquide. L'objectif majeur des travaux est ainsi de généraliser l'approche de conception séquentielle et hiérarchisée proposée par R. Théry (2002). Au niveau des outils, un modèle mathématique général de condensation et d'évaporation ouvertes de systèmes réactifs à l'équilibre, applicable quelque soit la phase dans laquelle a lieu la réaction est développé. Au niveau de l'approche, les méthodes pour l'analyse de faisabilité, la synthèse et la conception sont étendues et adaptées au cas d'une réaction chimique en phase vapeur. Les outils développés et la méthodologie proposée sont appliqués à la conception d'un procédé de distillation réactive en phase vapeur pour la production d'hydrogène à partir de solutions de H_2O - HI - I_2 du cycle thermochimique I-S.

Mots clefs :

Distillation réactive, systèmes réactifs en phase vapeur, analyse de faisabilité, synthèse, conception, production d'hydrogène.

Title : Extension of a reactive distillation process design methodology: application to the hydrogen production through the Iodine-Sulfur thermochemical cycle.

Summary :

Reactive distillation is a promising way to improve classical processes. This interest has been comforted by numerous successful applications involving reactive systems in liquid phase but never in vapour phase. In this context, general design tools have been developed for the analysis of reactive distillation processes whatever the reactive phase. A general model for open condensation and evaporation of vapour or liquid reactive systems in chemical equilibrium has been written and applied to extend the feasibility analysis, synthesis and design methods of the sequential design methodology of R. Thery (2002). The extended design methodology is applied to the industrial production of hydrogen through the iodine-Sulphur thermochemical cycle by vapour phase reactive distillation. A column configuration is proposed with better performance formerly published configuration.

Key words :

Reactive distillation, Vapour phase reactive systems, General design methodology, Hydrogen production.

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué dans l'équipe "Analyse Fonctionnelle des Procédés" du département "Procédés et Systèmes Industriels" au sein du Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (CNRS, UMR 5503).

Je tiens à témoigner ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse Monsieur Xavier Joulia, professeur à l'ENSIACET, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe. Je lui adresse mes sincères remerciements pour sa grande disponibilité d'écouter et de discuter et pour ces encouragements constants. Enfin, j'ai eu le plaisir de travailler avec une personne d'une qualité tant scientifique qu'humaine exceptionnelle.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame Xuan Meyer, maître de conférences à L'ENSIACET, pour son encadrement et pour l'aide considérable qu'elle m'a apportée. La clarté et la précision innombrable de ses idées ont éclairé nos discussions. Elle m'a apporté beaucoup tant sur le plan scientifique que personnel.

Je remercie vivement Monsieur Vincent Gerbaud, chargé de recherche au CNRS, pour son encadrement et pour l'apport scientifique précieux qu'il a apporté à mon travail. Je lui exprime ma profonde gratitude pour son aide précieuse et sa disponibilité dans les moments difficiles de la phase de rédaction. J'admire sa rigueur et son perfectionnisme qui ont beaucoup apporté à mon travail.

Je tiens à remercier Monsieur Jean-Pierre Corriou, Professeur à l'ENSIC de Nancy et à Monsieur Jean-Michel Reneaume, maître de conférence à L'ENSGTI de Pau, d'avoir accepté d'examiner ce mémoire, d'être rapporteur de cette thèse et de me faire l'honneur de siéger au jury.

Mes vifs remerciements s'adressent à Madame M.I. Galan Lazaro, professeur à l'université de Barcelone, pour avoir accepté d'examiner ce travail et d'être membre du Jury.

Je remercie également tous les permanents et doctorants du département PSI (Procédés et Systèmes Industriels) pour leur sympathie et leur soutien.

Je voudrais remercier Coline, Viki, Nelly, Françoise, Mourad, Florian, ..etc., pour les moments joyeux qu'on a partagés ensemble. Je tiens à remercier en particulier Raphaële pour son soutien tant personnel que scientifique et ses précieux encouragements.

SOMMAIRE

Résumés français et anglais

Sommaire général.....	i
Liste des figures.....	vii
Liste des tableaux.....	xiii

INTRODUCTION GENERALE 1

Chapitre 1. PROCEDES DE DISTILLATION REACTIVE : GENERALITE..... 5

1.1. NOUVELLE APPROCHE EN CONCEPTION DE PROCEDES	5
1.1.1. Ecueils de la démarche de conception « classique »	5
1.1.2. Une alternative à la démarche classique : concept de l'intensification des procédés.....	6
1.2. PROCEDE DE DISTILLATION REACTIVE : INTERET ET APPLICATIONS	8
1.2.1. Séparation au service de la réaction	9
1.2.2. Réaction au service de la séparation	11
1.2.3. Pompes à chaleur chimiques.....	13
1.3. DISTILLATION REACTIVE METTANT EN ŒUVRE DES REACTIONS EN PHASE VAPEUR	13
1.4. PROCEDE DE DISTILLATION REACTIVE : CONTRAINTES D'APPLICATION	15
1.4.1. Facteurs ayant un impact sur la réaction.....	15
1.4.2. Facteurs ayant un impact sur la séparation.....	16
1.4.3. Eléments liés à la technologie	16
1.4.3.1. Catalyse homogène	16
1.4.3.2. Catalyse hétérogène	17
1.4.4. Superposition des fenêtres opérationnelles	19
1.5. COMPLEXITE DE LA DISTILLATION REACTIVE.....	20
1.6. CONCLUSION	21

Chapitre 2. ANALYSE THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES CHIMIQUES ET ENTRE PHASES..... 23

2.1. CONCEPTS ET OUTILS POUR L'ANALYSE THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES ENTRE PHASES.....	23
2.1.1. Analyse thermodynamique d'un équilibre entre phases.....	23

2.1.1.1.	Expression des fugacités et états standards de référence	23
2.1.1.1.1.	Fugacité vapeur	23
2.1.1.1.2.	Fugacité liquide	24
2.1.1.2.	Approche thermodynamique pour la modélisation des équilibres liquide – vapeur.....	24
2.1.1.3.	Classification des mélanges binaires	25
2.1.1.4.	Notion d'isovolatilité.....	27
2.1.2.	Outils graphiques pour la conception des procédés de distillation non réactive à reflux infini	27
2.1.2.1.	Modèle d'évaporation ouverte : courbe de résidu	27
2.1.2.2.	Modèle de condensation ouverte : courbe de condensation	28
2.1.2.3.	Courbe ou ligne de distillation	29
2.1.2.4.	Analyse du réseau de courbes de résidu	30
2.1.2.5.	Distinction des réseaux de courbes de résidu et de condensation	32
2.1.3.	Outils graphiques pour la conception des procédés de distillation non réactive à reflux fini	33
2.1.4.	Conclusion sur les outils graphiques de conception des procédés de distillation non réactive	35
2.2.	ANALYSE THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES CHIMIQUES	35
2.2.1.	Expression générale d'un équilibre chimique	35
2.2.2.	Equilibre chimique en phase vapeur	38
2.2.3.	Equilibre chimique en phase liquide	39
2.2.4.	Effet de la température sur la constante d'équilibre chimique.....	39
2.2.5.	Equilibre chimique en fonction de l'avancement de la réaction	40
2.2.6.	Réaction réversibles contrôlée par la cinétique.....	41
2.3.	CONCEPTS ET OUTILS POUR L'ANALYSE DES EQUILIBRES CHIMIQUES ET ENTRE PHASES	42
2.3.1.	Règle des phases et diagrammes de phase réactifs	42
2.3.2.	Modèle de distillation réactive simple et nombre de Damköhler	43
2.3.3.	Réseau de courbes de résidu réactif.....	44
2.3.4.	Jeu de compositions réactives	45
2.3.5.	Notion d'azéotropes dans les systèmes réactifs	48
2.3.6.	Calcul de l'équilibre chimique et entre phases	49
2.3.7.	Outils graphiques pour la conception des procédés de distillation réactive – analogie avec les systèmes non réactifs	50
2.3.7.1.	Analyse à reflux infini : analyse du réseau de courbes de résidu réactif	50

2.3.7.2. Bilan matière dans une colonne réactive sous l'équilibre chimique instantané	51
2.3.7.3. Analyse des courbes opératoires à reflux fini	52
2.3.7.3.1. Hypothèses	52
2.3.7.3.2. Bilans matière "étage par étage"	53
2.3.7.3.3. Zone d'épuisement pur	54
2.3.7.3.4. Zone d'épuisement réactif.....	54
2.3.7.3.5. Zone d'enrichissement réactif	54
2.4. CONCLUSION	55
Chapitre 3. CONCEPTION DE PROCEDES DE DISTILLATION REACTIVE : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	57
3.1. METHODES DECONCEPTION DE PROCEDES DE DISTILLATION REACTIVE.....	57
3.1.1. Extension des méthodes de conception des procédés de distillation conventionnelle aux procédés de distillation réactive.....	57
3.1.2. Méthodes graphiques usuelles	58
3.1.2.1. Analyse du réseau de courbes de résidu réactif	59
3.1.2.2. Analyse des régimes permanents	59
3.1.2.3. Analyse de bifurcation et calcul de cascade de flashes réactifs	60
3.1.2.4. Méthode de conception à partir des valeurs aux frontières.....	60
3.1.2.5. Méthodes de McCabe-Thiele et Ponchon-Savarit appliquée aux systèmes réactifs	60
3.1.3. Nouvelles méthodes graphiques	61
3.1.3.1. Méthode basée sur les « reactive stage composition lines »	61
3.1.3.1.1. Définitions et critères de faisabilité	61
3.1.3.1.2. Génération des profils de compositions par étage réactif	63
3.1.3.2. Méthode de Shortcut pour les systèmes réactifs à réactions équilibrées contrôlées par la cinétique	64
3.1.3.2.1. Profils de compositions aux points de pincement réactifs.....	65
3.1.3.2.2. Méthode de «rectification body» (RBM) – distillation non réactive.....	66
3.1.3.2.3. Méthode de «rectification body» - distillation réactive.....	67
3.1.3.2.4. Construction graphique de la méthode.....	69
3.1.3.2.5. Algorithme de la méthode	72
3.1.3.3. Approche par élément	73
3.1.3.3.1. Concept du bilan matière par éléments	73

3.1.3.3.2. Hypothèse du débit d'éléments massique total constant (CTEMO)	76
3.1.3.3.3. Méthode de Mac Cabe-Thiele réactive	77
3.1.3.3.4. Méthode de Ponchon – Savarit réactive	77
3.1.3.3.5. Méthode de calcul étage par étage pour les systèmes réactifs à trois éléments	79
3.1.3.3.6. Stratégie de conception pour les colonnes hybrides de distillation réactive	80
3.1.4. Méthodes heuristiques	81
3.1.5. Méthodes de conception par optimisation	82
3.1.6. Synthèse et étude comparative des méthodes présentées	83
3.2. APPROCHES GLOBALES DE CONCEPTION DE PROCEDES DE DISTILLATION REACTIVE	87
3.2.1. Stratégie de conception multi-étapes [Almmeida-Rivera et grievink, 2001]	87
3.2.2. Approche de conception séquentielle et hiérarchisée [Thery et al., 2005b]	89
3.2.3. Méthodologie hiérarchique de conception [Huss et al., 2003]	91
3.2.4. Synthèse des approches présentées	92
3.3. CONCLUSION	93
Chapitre 4. EXTENSION DE L'APPROCHE DE CONCEPTION DES PROCEDES DE DISTILLATION REACTIVE AUX SYSTEMES REACTIFS EN PHASE VAPEUR	94
4.1. DEVELOPPEMENT D'UN MODELE GENERAL POUR L'ANALYSE DES SYSTEMES REACTIFS	94
4.1.1. Modèle d'évaporation ouverte réactive	96
4.1.2. Modèle de condensation ouverte réactive	99
4.1.3. Génération des courbes de résidu réactif et des courbes de condensation réactive	102
4.2. ANALYSE DES REGIMES PERMANENTS	103
4.2.1. Hypothèses et principe	103
4.2.2. Formulation mathématique du modèle	104
4.2.2.1. Bilan dans la réacteur	105
4.2.2.2. Bilan dans la colonne de distillation conventionnelle	106
4.2.3. Algorithme de la méthode	108
4.2.4. Conclusion	111
4.3. SYNTHESE : CONCEPTION A PARTIR DES VALEURS AUX FRONTIERES	112
4.3.1. Hypothèses de la méthode	112

4.3.2.	Génération des profils dans la colonne et mode de calcul.....	113
4.3.2.1.	Données nécessaires pour la méthode.....	113
4.3.2.2.	Schéma général d'un procédé de distillation réactive et notations adoptées	114
4.3.2.3.	Procédure pour la génération des profils de compositions dans la colonne de distillation réactive	115
4.3.2.3.1.	Relation reliant le taux de rebouillage et le taux de reflux	115
4.3.2.3.2.	Génération des profils dans chaque section de la colonne.....	116
4.3.2.3.3.	Vérification de la faisabilité	122
4.3.3.	Conclusion	123
4.4.	APPLICATION DE L'APPROCHE DE CONCEPTION ETENDUE : EXEMPLE ACADEMIQUE.....	123
4.4.1.	Analyse de faisabilité	123
4.4.1.1.	Analyse du réseau de courbes de condensation réactive .	123
4.4.1.2.	Analyse des régimes permanents	124
4.4.2.	Synthèse : conception à partir des valeurs aux frontières.....	131
4.4.3.	Conception : simulation	138
4.5.	CONCLUSION	144
Chapitre 5.	APPLICATION A LA PRODUCTION D'HYDROGENE	146
5.1.	HYDROGENE : VECTEUR D'ENERGIE DU FUTUR	146
5.2.	PROCEDES DE PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DE SOURCES NON FOSSILES	147
5.2.1.	Production d'hydrogène à partir de la biomasse	147
5.2.2.	Production d'hydrogène à partir de l'eau.....	148
5.2.2.1.	Electrolyse de l'eau	149
5.2.2.2.	Cycles thermochimiques	150
5.3.	CYCLE THERMOCHIMIQUE I-S POUR LA PRODUCTION D'HYDROGENE : LES DIFFERENTS DEVELOPPEMENTS DU CYCLE	152
5.3.1.	Distillation extractive de la phase de HI avec H_3PO_4	155
5.3.2.	Membrane sélective pour la concentration de la phase de HI	155
5.3.3.	Réacteur à membrane permsélective à H_2 pour la réaction de décomposition de HI	156
5.3.4.	Utilisation d'une cellule électrochimique pour la réaction de Bunsen.....	156
5.3.5.	Intégration d'une colonne de distillation réactive pour la décomposition de HI	157

5.4.	ANALYSE THERMODYNAMIQUE DU SYSTEME HI-H ₂ -I ₂ -H ₂ O.....	158
5.4.1.	Thermodynamique des équilibres entre phases	158
5.4.2.	Données sur la réaction chimique de décomposition de HI	160
5.4.3.	Modèle thermodynamique adopté pour le système HI-H ₂ -I ₂ -H ₂ O	164
5.4.3.1.	Modèle de solvation d'Engels	164
5.4.3.2.	Constantes d'équilibres chimiques.....	165
5.4.4.	Analyse thermodynamique des binaires et du système ternaire non réactif HI-I ₂ -H ₂ O	166
5.4.4.1.	Analyse de l'équilibre liquide-vapeur des binaires	166
5.4.4.2.	Analyse du système ternaire non réactif HI-I ₂ -H ₂ O	170
5.5.	APPLICATION DE L'APPROCHE DE CONCEPTION POUR LA DECOMPOSITION DE HI.....	170
5.5.1.	Analyse de faisabilité : analyse du réseau de courbes de condensation réactive.....	171
5.5.2.	Synthèse : conception a partir des valeurs aux frontières.....	176
5.5.3.	Conception : simulation	179
5.5.4.	Comparaison avec les configurations proposées dans la littérature	181
5.6.	CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	183
	CONCLUSION GENERALE	185
	ANNEXES	
A1.1	Relation reliant le taux de rebouillage s et le taux de reflux r	
A1.2	Génération des profils dans la colonne	
A1.3	Architecture des programmes	
A4.4	Données thermodynamiques du système académique	
	NOMENCLATURE	
	BIBLIOGRAPHIE	

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1. Quelques exemples de systèmes réactifs en phase vapeur mis en œuvre dans un procédé d'adsorption réactive.

Tableau 1-2. Quelques exemples de réactions équilibrées en phase vapeur candidates potentielles à la distillation réactive [Chauvel *et al.*, 1985].

Tableau 3-1. Récapitulatif des méthodes dédiées à la conception de procédés de distillation- cas réactifs et cas non réactif

Tableau 3-2. Exemple de la décomposition en éléments - production de l'éthanol par hydratation de l'éthylène

Tableau 3-3. Récapitulation et comparaison des méthodes graphiques

Tableau 3-4. Récapitulation et comparaison des méthodes graphiques- suite

Tableau 4-1. Equations et variables du modèle d'évaporation ouverte réactive

Tableau 4-2. Equations et variables du modèle de condensation ouverte réactive

Tableau 4-3. Résultats issus de la méthode de l'analyse des régimes permanents pour chaque proportion des réactifs à l'alimentation.

Tableau 4-4. Différences fondamentales des conditions opératoires : réaction équimolaire quelque soit la phase de réaction, réaction en phase liquide et réaction en phase vapeur.

Tableau 4 -5. Résultats de l'Analyse des Régimes Permanents (ARP)

Tableau 4-6. Jeu de composition - grand excès du réactif R_2

Tableau 4-7. Jeu de composition retenu- faible excès du réactif R_2

Tableau 4-8. Jeu de composition - Cas équimolaire

Tableau 4-9. Jeu de composition - Cas d'un faible excès du réactif R_1 .

Tableau 4-10. Jeu de composition - Cas d'un grand excès du réactif R_1 .

Tableau 4-11. Récapitulation des paramètres opératoire et performances de la colonne.

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1. Conception « classique » de procédés.

Figure 1-2 . Procédé de production d'acétate de méthyle – voie « classique »

(Eastman chemical [Siirola, 1995]).

Figure 1-3. Différents exemples de procédés de séparation réactive.

Figure 1-4. (a) Procédé réactionnel classique (b) Procédé de distillation réactive.

Figure 1-5. (a) Procédé conventionnel de production du méthyle acétate (b) Procédé de distillation réactive.

Figure 1-6. Procédés de distillation réactive : (a) production du Méthyle *tert*-butyl éther MTBE (b) production du mono éthylène glycol (c) alkylation du benzène en Cumène.

Figure 1-7. Principe de la mise en œuvre de la réaction au service de la séparation.

Figure 1-8. Procédé de séparation des isomères *méta* et *para* du xylène.

Figure 1-9. Régimes d'écoulement favorables à la réaction en phase liquide ou à la séparation (adapté de Krishna (2002)).

Figure 1-10. Section hétérogène englobant section de réaction et de séparation.

Figure 1-11. Superposition des fenêtres opérationnelles : domaine opératoire faisable (adapté de Schembecker et Tlatlik (2003)).

Figure 1-12. Phénomènes physico-chimiques impliqués en distillation réactive avec leur différents niveaux de complexité.

Figure 2-1. Equilibres liquide - vapeur pour différents mélanges binaires A-B non idéaux.

Figure 2-2. Unités d'évaporation ouverte (a) et de condensation ouverte (b).

Figure 2-3. Relations entre les courbes de résidu et les courbes d'isovolatilité et d'isoéquilibre [Kiva *et al.*, 2003].

Figure 2-4. Réseau de courbe de résidu pour le système eau – éthanol - cyclohexane.

Figure 2-5. Trajectoires des compositions liquide et vapeur d'une évaporation ouverte et d'une condensation ouverte [Kiva *et al.*, 2003].

Figure 2-6. Position relative des frontières des différentes transformations simples d'équilibre de phases [Kiva *et al.*, 2003].

Figure 2-7. (a) Représentation schématique d'une colonne de distillation possédant deux sections d'épuisement et d'enrichissement pur et (b) Profils pour un système ternaire hypothétique au dessus du reflux minimum.

Figure 2-8 Erreur ! Style non défini.. Allure des courbes d'équilibre chimique en fonction de la valeur de la constante d'équilibre chimique (adapté d'après Doherty et Malone, 2001).

Figure 2-9. Différentes formes d'hypersurfaces ECP liquides isobare ou isotherme.

Figure 2-10. Unité de distillation réactive simple.

Figure 2-11. Allure des courbes de résidu réactif en fonction du nombre de Damköhler : (a) pas de réaction, $D_a \rightarrow 0$, (b) réaction lente, $D_a \rightarrow 0,25$, (c) vitesse de réaction intermédiaire, $D_a \approx 1$, (d) réaction très rapide, $D_a \approx 100$ (approche de l'équilibre chimique) (adapté d'après Doherty et Malone, 2001).

Figure 2-12. Réseau de courbes de résidu réactif du système $v_1R_1 + v_2R_2 \leftrightarrow v_3P_1 + v_4P_2$ (compositions réactives).

Figure 2-13. Représentation schématique d'une colonne de distillation entièrement réactive.

Figure 2-14. (a) Représentation schématique d'une colonne de distillation réactive possédant une section d'épuisement pur (b) opération faisable $r > r_{\min}$.

Figure 3-1. Ensemble des compositions accessibles dans la zone d'épuisement pour un système $c \leftrightarrow a+b$ avec l'inerte d - Domaine de compositions réactives [Groemping *et al.*, 2004].

Figure 3-2. Intersection entre les deux régions accessibles dans la zone d'épuisement et dans la zone d'enrichissement (opération faisable). Réaction de décomposition $c \leftrightarrow a + b$ avec l'inerte d [Groemping *et al.*, 2004].

Figure 3-3. Intersection entre les courbes de compositions par étage réactif dans les deux sections d'épuisement et d'enrichissement (procédé faisable). Réaction de décomposition $c \leftrightarrow a + b$ avec l'inerte d [Groemping *et al.*, 2004].

Figure 3-4. Profils de composition au voisinage du point de pincement réactif - ($K_r=0.25$) [Lee *et al.*, 2003].

Figure 3-5. Les « *rectification body* » au minimum de demande énergétique [Lee *et al.*, 2003].

Figure 3-6. Le « *rectification body* » de la section d'enrichissement non réactive et le profil d'épuisement réactif ($K_r=0.25$) au minimum de demande énergétique [Lee *et al.*, 2003].

Figure 3-7. Sensibilité des profils de compositions réactifs pour des valeurs proche de Da critique [Lee *et al.*, 2003].

Figure 3-8. Détermination des compositions liquides et vapeurs à l'étage réactif final ($n+1$) de la section d'épuisement [Lee *et al.*, 2003].

Figure 3-9. Schéma de la colonne de distillation réactive - notations [Daza *et al.*, 2003].

Figure 3-10. Diagramme en éléments de McCabe-Thiele réactive - production du Benzène [Daza *et al.*, 2003]

Figure 3-11. Diagramme en éléments de Ponchon et Savarit réactive - production du Benzène [Daza *et al.*, 2003].

Figure 3-12. Résultats de la méthode de calcul étage par étage (système à 3 éléments) Cas de la production du MTBE (avec inerte).

Figure 3-13. Schéma de principe de l'approche de conception (adaptée de Almeida-rivera et grievink (2001)).

Figure 3-14. Schéma de principe de l'approche de conception de Théry et al. (2005b).

Figure 3-15. Schéma de l'approche de conception de Huss et al. (2003).

Figure 4-1. Principe de l'approche de conception de Théry et al. (2002).

Figure 4-2. Schéma du système réactif considéré.

Figure 4-3. Schéma d'un procédé d'évaporation ouverte.

Figure 4-4. Schéma d'un procédé de condensation.

Figure 4-5. Génération d'une courbe de résidu réactif et d'une courbe de condensation réactive.

Figure 4-6. Analyse des régimes permanents - décomposition du procédé de distillation réactive en deux étapes : la réaction et la séparation (Cas d'une réaction de la forme $R_1 + R_2 \leftrightarrow P(\text{lourd})$).

Figure 4-7. Procédure générale développée pour la génération des trajectoires au sein de la colonne.

Figure 4-8 . Diagramme illustratif de l'analyse des régimes permanents pour une réaction de type $R_1 + R_2 \rightleftharpoons P$ – cas où le produit est récupéré au distillat.

Figure 4-9. Organigramme de la procédure développée pour la méthode de l'analyse des régimes permanents.

Figure 4-10. Notations adoptées pour la synthèse des procédés de distillation réactive (a) cas d'une colonne à une alimentation (b) cas d'une colonne à double alimentation.

Figure 4-11. Mode de calcul dans la section d'épuisement réactif.

Figure 4-12. Mode de calcul dans la section intermédiaire.

Figure 4-13. Mode de calcul dans la section d'enrichissement réactif.

Figure 4-14. Procédure adoptée pour la génération des profils dans la colonne pour les configurations basiques considérées.

Figure 4-15. Courbe de distillations réactives du système hypothétique.

Figure 4-17. Trajectoire prédite par l'ARP d'un grand excès en réactif R_2 (0,6).

Figure 4-18. Trajectoire prédite par l'ARP dans le cas d'un faible excès du réactif R_2 (0,55).

Figure 4-19. Trajectoire prédite par l'ARP dans le cas équimolaire.

Figure 4-20. Trajectoire prédite par l'ARP dans le cas d'un faible excès en R_1 (0,55).

Figure 4-21. Trajectoire prédite par l'ARP dans le cas d'un grand excès en R_2 (0,6).

Figure 4-22. Résultats de la synthèse : cas d'un faible excès du réactif R_2 .

Figure 4-23. Résultats de la synthèse : cas équimolaire $s < s_{\min}^{\text{pur}}$.

Figure 4-24. Résultats de la synthèse : cas équimolaire $s_{\min}^{\text{pur}} < s < s_{\min}^{\text{reac}}$.

Figure 4-25. Résultats de la synthèse : cas équimolaire $s = s_{\min}^{\text{reac}}$.

Figure 4-26. Résultats de la synthèse : cas équimolaire.

Figure 4-27. Résultats de la synthèse : cas équimolaire – vue rapprochée de l'intersection.

Figure 4-28. Profil de composition en phase vapeur dans la colonne $s=6$ - cas équimolaire.

Figure 4-29. Résultats de la synthèse : cas d'un faible excès du réactif R_1 .

Figure 4-30. Profil de composition en phase vapeur dans la colonne $s=6$ - cas d'un faible excès du réactif R_1 .

Figure 4-31. Résultats de la synthèse : cas d'un grand excès du réactif R_1 .

Figure 4-32. Résultats de la synthèse : cas d'un grand excès du réactif R_1 - vue rapprochée de l'intersection.

Figure 4-33. Profil de composition en phase vapeur dans la colonne $s=6$ - cas d'un grand excès du réactif R_1 .

Figure 4-33. Configuration et paramètres opératoires – cas équimolaire.

Figure 4-34. Comparaison entre les profils de composition vapeur- synthèse et conception - cas équimolaire.

Figure 4-35. Comparaison des chaleurs de vaporisation de R_2 et P – domaine de température opératoire.

Figure 4-36. Profil des vitesses de production cumulée de P- cas équimolaire.

Figure 4-37. Configuration et paramètres opératoires – cas d'un faible excès du réactif R_1 .

Figure 4-38. Comparaison entre les profils de composition vapeur- synthèse et conception - cas d'un faible excès en réactif R_1 .

Figure 4-39. Profil des vitesses de production cumulée de P- cas faible excès en réactif R_1

Figure 4-40. Configuration et paramètres opératoires – cas d'un grand excès du réactif R_1 .

Figure 4-41. Comparaison entre les profils de composition vapeur- synthèse et conception - cas d'un grand excès en réactif R_2 .

Figure 5-1. Etapes de la transformation thermochimique de la biomasse [Clefs CEA, 2004-2005].

Figure 5-2. Procédés de production d'hydrogène à partir d'eau : interaction entre sources d'énergie et vecteurs d'énergie.

Figure 5-3. Schéma de principe de l'électrolyse.

Figure 5-4. Couplage d'une unité thermochimique à un réacteur nucléaire (HTGR).

Figure 5-5. Concept du cycle (I-S).

Figure 5-6. Schéma simplifié du cycle I-S d'origine [O'Keef *et al.*, 1982].

Figure 5-7. Concept de l'EED pour la concentration de la phase de HI [Arifal *et al.*, 2002].

Figure 5-8. Procédé basé sur une cellule électrochimique pour la réaction de Bunsen.

Figure 5-9. Schéma d'une cellule électrochimique

Figure 5-10. Intégration d'une distillation réactive dans cycle thermochimique Iode –Soufre.

Figure 5-11. Description schématique de la thermodynamique du système HI- H_2 - I_2 - H_2O .

Figure 5-12. Diagramme d'équilibre de phases du système H_2O -HI- I_2 pour $x_{I_2}=39\%$ - Influence de la température sur le point azéotropique [Roth et Knoche, 1989].

Figure 5-13. Diagramme P-x-y du binaire HI- H_2O : comparaison du modèle de Neumann (courbes continues) adopté avec les données d'Engels et Knoche (1986) (points expérimentaux).

Figure 5-14. Equilibre liquide-vapeur du système HI- H_2O : Diagramme Z-Y à P=22bars.

Figure 5-15. Equilibre liquide-vapeur du système HI- H_2O : Diagramme Z-T à P=22bars calculé par le modèle.

Figure 5-16. Equilibre liquide-vapeur du système I_2 - H_2O : Diagramme Z-Y à P=22bars calculé par le modèle

Figure 5-17. Equilibre liquide-vapeur du système I_2 - H_2O : Diagramme T-Z à P=22bars calculé par le modèle

Figure 5-18. Equilibre liquide vapeur du système HI- I_2 : Diagramme Z- Y à P=22bars calculé par le modèle.

Figure 5-19. Equilibre liquide vapeur du système HI- I_2 : Diagramme T- Z à 22 bars calculé par le modèle.

Figure 5-20. Réseau de courbes de condensation non réactive du ternaire HI- I_2 - H_2O sous 22 bars.

Figure 5-21. Influence de la concentration de l'iode sur la température de bulle maximale du système ternaire non réactif H_2O - HI - I_2 .

Figure 5-22. Réseau de courbes de condensation réactive du système HI - H_2 - I_2 - H_2O sous 22 bars dans le domaine de compositions réactives.

Figure 5-23. Vue rapprochée du réseau de courbes de condensation réactive du système HI - H_2 - I_2 - H_2O dans l'espace de compositions réactives.

Figure 5-24 . Diagramme Y_{I_2} - X_{I_2} du système HI - H_2 - I_2 - H_2O à 22 bars.

Figure 5-25 . diagramme T - X_{I_2} , Y_{I_2} du système HI - H_2 - I_2 - H_2O à 22 bars.

Figure 5-26. Domaine de fiabilité du modèle thermodynamique dans l'espace de compositions réactives (région liquide-vapeur).

Figure 5-27. Profil de composition vapeur dans la colonne pour $s < s_{\text{min}}$ et $s > s_{\text{min}}$.

Figure 5-28. Profils de compositions vapeur dans la colonne pour $s=8$, $r=5,39$.

Figure 5-29. Schéma de la colonne issu de l'étape de synthèse.

Figure 5-30. Comparaison des profils de compositions vapeur dans la colonne : synthèse-simulation

Figure 5-31. Vue rapprochée des profils de compositions vapeur dans la colonne.

Figure 5-32. Profils de compositions liquides et vapeur dans la colonne dans le domaine de compositions réactives.

Figure 5-33. Profil de température dans la colonne

Figure 5-34. Résultats de l'étape de conception : configuration et paramètres opératoires.

Figure 5-35. Configuration de colonne de distillation réactive proposée par le CEA.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Dans l'industrie chimique, une grande partie des dépenses sont dues principalement aux frais liés aux pompes, canalisations, instruments de mesures et à l'infrastructure. D'autre part, la notion de développement durable implique le développement de procédés de plus en plus sûrs et respectueux de l'environnement. C'est dans ce contexte que le concept **d'intensification de procédés** [Ramshaw, 1995] est né. Il regroupe l'ensemble des stratégies visant à développer des équipements moins coûteux, plus sûrs et ayant un faible impact sur l'environnement. Parmi les domaines étudiés en intensification des procédés, les réacteurs multifonctionnels sont parmi les plus significatifs car ils mettent en jeu une étape principale dans un procédé de génie chimique qu'est la réaction chimique. Parmi les **réacteurs multifonctionnels**, la **distillation réactive** présente un intérêt particulier. Par rapport à un procédé classique basé sur une succession d'étapes de réaction et de séparation, les apports d'un procédé de distillation réactive sont nombreux : réduction de l'investissement par économie d'un ou de plusieurs appareils, réduction des frais de fonctionnement par la limitation des débits de recyclage et par l'intégration énergétique dans le cas de réactions exothermiques, augmentation du taux de conversion par le déplacement de l'équilibre chimique (loi de Le Chatelier), préservation de l'environnement par la limitation des réactions parasites, séparation de mélanges azéotropiques ou de systèmes dont les constituants ont des températures d'ébullition proches. Tous les bénéfices potentiels du procédé de distillation réactive s'accompagnent d'une complexité significative dans le développement et la conception des procédés due au couplage de la réaction, des phénomènes de transfert et des équilibres entre phases.

De nombreux groupes de recherche se sont penchés sur le développement d'outils d'analyse du couplage de la réaction et de la séparation afin d'évaluer l'apport d'un tel procédé par rapport à une unité réactionnelle traditionnelle. De nombreuses méthodes dédiées à **l'analyse de faisabilité**, à la **synthèse et à la conception** des procédés de distillation réactive ainsi que des outils de **modélisation** et de **simulation** ont été développés.

Le laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (LGC) et le Laboratoire de Thermique et d'Energétique de Pau (LATEP) ont développé un axe de recherche commun sur la distillation réactive. Ils mènent des travaux de recherche pour le développement des aspects de modélisation, de simulation, d'optimisation, de conduite, de conception et de synthèse des procédés de distillation réactive. Dans ce cadre, les travaux de Rouzineau (2002) et de Druart (2002) ont permis d'établir des modèles de transferts liquide-vapeur et liquide-vapeur-solide pour la distillation catalytique et Elgue (2002) s'est intéressé à la détermination de conditions opératoires optimales pour des procédés de distillation réactive discontinus. Récemment, Gomez (2005) a présenté une méthode de conception par optimisation MINLP, basée sur un modèle de non équilibre.

Des collaborations entre l'équipe d'Analyse Fonctionnelle des Procédés (AFP) du Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (LGC) et des industriels (Rhodia, ?) ont également vu le jour.

A l'échelle européenne, dans le cadre du projet Brite-Euram qui a démarré en 1996, des industriels et des universitaires ont joint leurs efforts pour travailler sur le développement de stratégies pour la conception de procédés de distillation réactive.

Le projet européen, « intelligent column internals » (INTINT) en 1999, s'est orienté vers la conception d'internes de colonnes adaptés aux besoins de la réaction et de la distillation. D'autres travaux ont vu le jour à l'échelle mondiale [Sundmacher et Kienle, 2003 ; Shoenmakers et Bessling, 2003].

Récemment, des approches de conception plus globales, basées sur la complémentarité des méthodes existantes dans la littérature, intégrant différentes étapes de conception (faisabilité, synthèse, conception par simulation et optimisation) ont été développées. Parmi ces approches, **une méthodologie de conception séquentielle et hiérarchique** a été développée au sein de l'équipe Analyse Fonctionnelle des Procédés (AFP) par Théry (2002).

Dans le chapitre 1, le cadre général dans lequel s'inscrivent les travaux de recherche présentés dans ce mémoire est défini. Tout d'abord, on rappelle brièvement l'intérêt de la distillation réactive par rapport aux procédés conventionnels prouvé par de nombreuses applications comme la production du Méthyle Acétate ou du Méthyle ter butyle éther (MTBE). L'absence d'applications dans le cas de réactions en phase vapeur est soulignée. On fera la lumière sur les conditions favorables à ce procédé de point de vue de la séparation, de la réaction et on pointera les contraintes liées à la technologie. Le couplage de deux phénomènes, la réaction et les équilibres entre phases, rend l'analyse et la conception du procédé de distillation réactive beaucoup plus complexe que les réacteurs conventionnels et les colonnes de distillation conventionnelles. Cette complexité rend la tâche de conception difficile. Une revue des différents niveaux de complexité des phénomènes physico-chimiques impliqués dans un procédé de distillation réactive est exposée.

Afin de comprendre les phénomènes spécifiques au couplage de la réaction et de la séparation, une analyse des systèmes réactifs à l'équilibre liquide - vapeur est présentée.

Dans le chapitre 2, on introduira d'abord les concepts et outils indispensables dans l'analyse des systèmes non réactifs à l'équilibre liquide-vapeur d'une part et ceux liés à l'analyse des équilibres chimiques d'autre part. Ensuite, les concepts liés aux systèmes à l'équilibre chimique et entre phases notamment le nouveau jeu de compositions réactives et la notion d'azéotropie dans les systèmes réactifs sont présentés. Ensuite, les outils incontournables pour la conception de procédés de distillation réactive tels que l'analyse des courbes de résidu réactif pour les colonnes fonctionnant à reflux infini et la méthode de dimensionnement à partir des valeurs aux frontières étendue aux systèmes réactifs, pour les colonnes fonctionnant à reflux fini, sont présentés. L'analogie entre les systèmes réactifs et non réactifs, en particulier grâce au jeu de compositions réactives est établie.

Dans ce cadre, le premier objectif de la thèse est de réaliser une synthèse bibliographique des méthodes dédiées à la conception des procédés de distillation réactive. Cette synthèse est présentée dans le chapitre 3. Les limitations de ces méthodes, basées sur des hypothèses simplificatrices, sont pointées. Les travaux de recherche ont ainsi conduit au développement d'approches de conception séquentielle et hiérarchisée enchaînant des méthodes complémentaires, chacune d'entre elles s'appuyant sur les résultats de la précédente en affinant progressivement la connaissance du comportement du système et du procédé à concevoir. Ainsi, une synthèse bibliographique de ces approches globales de conception est présentée dans le chapitre 3.

Cette première analyse a révélé l'absence d'investigations pour les systèmes réactifs en phase vapeur.

Dans ce contexte, le deuxième objectif de la thèse consiste à développer **un modèle général** décrivant le fonctionnement des procédés d'évaporation et de condensation ouvertes réactives quelque soit la **phase de réaction** (liquide, vapeur ou liquide- vapeur) **et le type de réactions** (instantanément équilibrées et /ou contrôlées par la cinétique). Ensuite, l'extension et la généralisation des méthodes sur lesquelles se base l'approche de conception de Théry (2002) aux systèmes réactifs à l'équilibre est effectuée. L'approche de conception ainsi étendue est illustrée à travers un exemple académique. Cette partie fait l'objet du chapitre 4 de ce mémoire.

Une de nos motivations est de montrer l'éventuel apport de ce travail de recherche à travers une application présentant un réel intérêt industriel. Cette application constitue le troisième objectif de cette étude. Il s'agit de l'intégration d'un procédé de distillation réactive, remplaçant les opérations de concentration et de **décomposition de HI en phase vapeur**, dans le **cycle thermochimique iode-soufre (I-S)** pour la **production d'hydrogène**. C'est l'un des développements prometteurs qui permettrait d'améliorer l'efficacité du cycle. L'approche de conception étendue aux systèmes mettant en œuvre des réactions en phase vapeur est appliquée à ce système. Les bénéfices de la distillation réactive sont soulignés et une configuration est proposée et discutée. Cette application fera l'objet du chapitre 5.

Les travaux présentés dans cette thèse ont conduit à ce jour aux productions scientifiques suivantes :

- **2 communications orales dans deux congrès internationaux**

[1] B. Belaïssaoui, R.Théry, X.M. Meyer, M. Meyer, V. Gerbaud, X. Joulia, 22-26 **Août 2004**, Feasibility analysis and design of reactive distillation processes involving vapour phase chemical reaction, **17th international congress of chemical and process engineering, Chisa**, Prague, ISBN80-86059-40-5

[2] B. Belaïssaoui, R.Théry, X.M. Meyer, M. Meyer, V. Gerbaud, X. Joulia, 10-14 **juillet 2005**, Vapour reactive distillation process for hydrogen production by HI decomposition from H₂O/HI/I₂ solution, **7th word congress of chemical engineering SECC**– Glasgow 2005.

- **1 communication orale dans un congrès national**

[3] B. Belaïssaoui, R.Théry, X.M. Meyer, M. Meyer, V. Gerbaud, X. Joulia, X^{ème}, 20 -22 **septembre 2005**, procédé de distillation réactive en phase vapeur pour la production d'hydrogène par décomposition de l'iodure d'hydrogène à partir de solutions de H_2O / HI / I_2 , **X^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés SFGP**- Toulouse 2005.

- **1 publication soumise sélectionnée dans le cadre du X^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés SFGP**- Toulouse 2005.

[4] B. Belaïssaoui, R.Théry, X.M. Meyer, M. Meyer, V. Gerbaud, X. Joulia, Vapour reactive distillation process for hydrogen production by HI decomposition from $H_2O/HI/I_2$ solution, soumise pour publication dans le journal : « Chemical Engineering and Processing » pour édition dans un numéro « spécial congrès » au printemps 2006.

CHAPITRE 1

PROCEDES DE DISTILLATION REACTIVE : GENERALITES

Chapitre 1. PROCEDES DE DISTILLATION REACTIVE : GENERALITE.....	5
1.1. NOUVELLE APPROCHE EN CONCEPTION DE PROCEDES	5
1.1.1. Ecueils de la démarche de conception « classique »	5
1.1.2. Une alternative à la démarche classique : concept de l'intensification des procédés	6
1.2. PROCEDE DE DISTILLATION REACTIVE : INTERET ET APPLICATIONS.....	8
1.2.1. Séparation au service de la réaction	9
1.2.2. Réaction au service de la séparation	11
1.2.3. Pompes à chaleur chimiques.....	13
1.3. DISTILLATION REACTIVE METTANT EN ŒUVRE DES REACTIONS EN PHASE VAPEUR	13
1.4. PROCEDE DE DISTILLATION REACTIVE : CONTRAINTES D'APPLICATION	15
1.4.1. Facteurs ayant un impact sur la réaction.....	15
1.4.2. Facteurs ayant un impact sur la séparation.....	16
1.4.3. Eléments liés à la technologie	16
1.4.3.1. Catalyse homogène	16
1.4.3.2. Catalyse hétérogène	17
1.4.4. Superposition des fenêtres opérationnelles	19
1.5. COMPLEXITE DE LA DISTILLATION REACTIVE	20
1.6. CONCLUSION	21

1.1. NOUVELLE APPROCHE EN CONCEPTION DE PROCÉDES

1.1.1. Ecueils de la démarche de conception « classique »

L'approche « classique » de conception de procédés consiste à organiser autour du réacteur, organe central, un certain nombre d'opérations unitaires afin d'atteindre des objectifs en terme de rendement et de pureté. Dans la plupart des cas, les limitations liées à la réaction (mauvais taux de conversion, vitesse de réaction lente, réactions secondaires, exothermicité, etc.) sont subies et nécessitent la mise en place de sections de purification, de recyclages et de purge (figure 1.1).

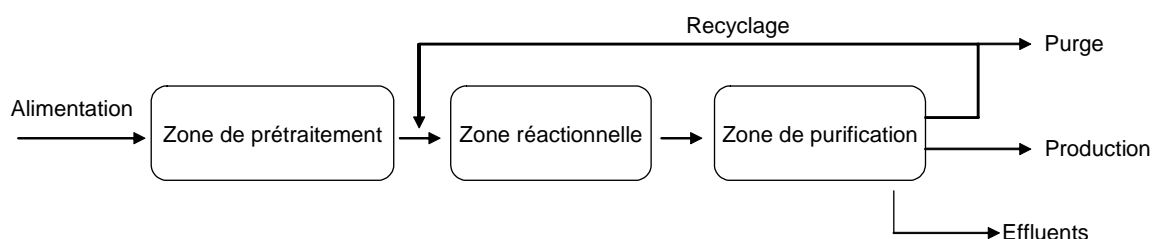


Figure 1-1 : Conception « classique » de procédés.

L'enjeu financier de ces limitations est important. Ainsi, dans le cas de réactions équilibrées, la conversion est limitée par la thermodynamique. Ainsi, la séparation et le recyclage des réactifs non convertis sont nécessaires pour atteindre des conversions globales satisfaisantes. Les réactions fortement exothermiques engendrent des difficultés voire des impossibilités de contrôle du niveau de température (génération de points chauds, conditions susceptibles de détériorer le catalyseur, etc.). La formation de produits secondaires par la présence de réactions parasites impose des étapes de séparation supplémentaires (distillation, extraction, lavage, etc.) pour récupérer le produit à la pureté désirée. Dans certains cas, les caractéristiques du mélange en sortie du réacteur (mélanges azéotropiques ou hétéroazéotropiques, présence d'isomères) peuvent conduire à des sections de séparation complexes, coûteuses, nécessitant parfois l'addition de solvant avec tous les problèmes de choix, de récupération qui l'accompagnent. Au-delà des aspects financiers, la gestion des produits secondaires non valorisables pose des problèmes environnementaux. L'exemple de la production d'acétate de méthyle illustre parfaitement ces écueils : la réaction d'estérification de l'acide acétique par le méthanol est limitée par l'équilibre thermodynamique. Le mélange quaternaire acide acétique/méthanol/acétate de méthyle/eau obtenu en sortie du réacteur présente deux azéotropes (acétate de méthyle/eau et acétate de méthyle/méthanol) et une séparation eau/acide acétique délicate. La section de purification requiert la mise en œuvre de huit distillations dont une extractive et une hétéro-azéotropique et une extraction liquide - liquide (figure 1-2).

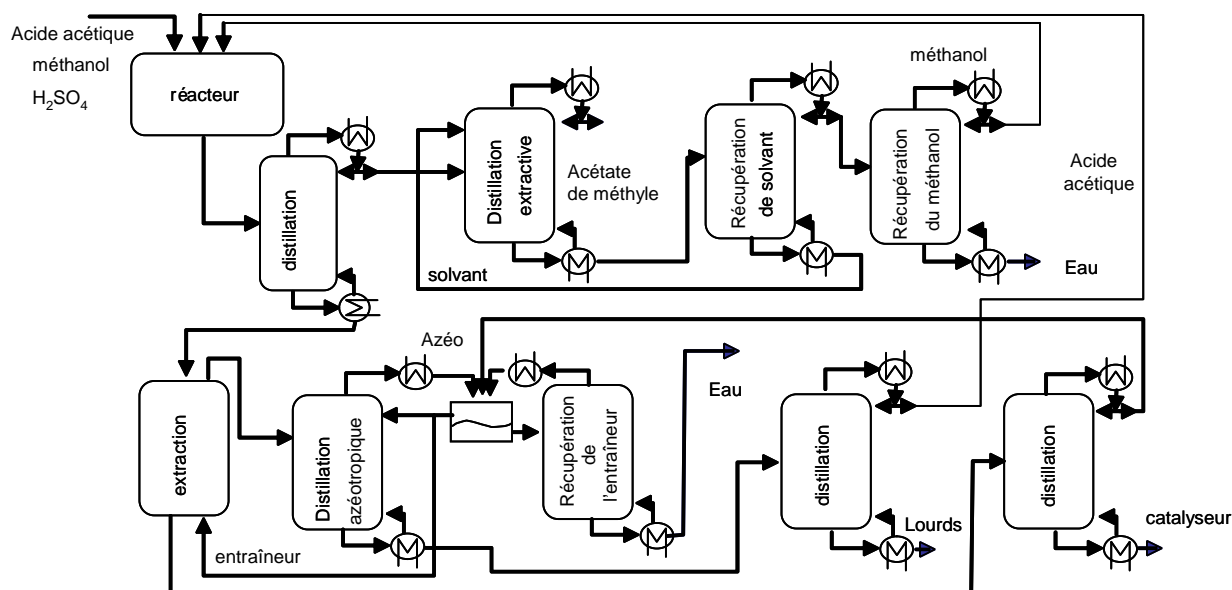


Figure 1-2. Procédé de production d'acétate de méthyle – voie « classique »
(Eastman chemical [Siirola, 1995]).

Ces considérations font que 80% des dépenses, dans l'industrie chimique, sont dues principalement aux frais liés au fonctionnement des pompes, canalisations, instruments de mesures et à l'infrastructure.

1.1.2. Une alternative à la démarche classique : concept de l'intensification des procédés

L'amélioration de la technologie au niveau des instruments de mesure (mesure des écoulements par exemple), l'augmentation de la capacité de calcul des ordinateurs a permis une progression considérable dans la compréhension et l'analyse des phénomènes limitants (transfert de chaleur, de matière, hydrodynamique, etc.). Cette augmentation de la connaissance permet d'aborder la conception de procédés de manière différente ou complémentaire.

C'est dans ce contexte que le concept de **l'intensification de procédés** [Ramshaw, 1995] est né. Il regroupe l'ensemble des stratégies visant à développer de nouveaux équipements qui, comparés aux techniques couramment utilisées aujourd'hui, permettent de diminuer de façon conséquente le rapport taille des équipements/capacité de production, la consommation énergétique et la formation des produits indésirables de façon à aboutir à une technologie plus sûre, moins coûteuse et sans impact sur l'environnement. Il s'agit de concevoir de nouveaux équipements ou de modifier l'utilisation d'équipements existants afin d'accroître les forces motrices des différents phénomènes impliqués en leur sein.

Une première voie consiste à trouver une alternative technologique aux équipements traditionnels notamment les cuves agitées, les réacteurs piston et les lits fluidisés. Les micro-réacteurs, les réacteurs à disque tournant rentrent dans cette catégorie [Boodhoo *et al.*, 1997]. Ce sont de nouveaux équipements qui réalisent dans un seul appareil diverses fonctions en plus de la réaction : le mélange,

l'échange de chaleur et de matière. Ils permettent également d'accroître leur contribution. Un autre équipement assez récent basé sur le couplage de la réaction et du transfert de chaleur dans les réacteurs appelés « open plate reactor » (OPR) permet de réaliser des réactions dont l'exothermicité rendait impossible la mise en œuvre dans un réacteur classique [Staffan et Hagander, 2005].

La seconde voie concerne les modes de production. Ces nouveaux modes consistent à coupler des phénomènes habituellement mis en œuvre de manière indépendante. On cite en particulier les **réacteurs multifonctionnels**, basés sur le couplage de la réaction avec d'autres phénomènes physiques (transferts de matière, de chaleur, etc.). Ils apparaissent sans doute aujourd'hui comme les plus significatifs car ils mettent en jeu une étape principale dans un procédé de génie chimique qu'est la réaction chimique.

Stankiewicz et Moulijn (2000) présentent une description détaillée d'exemples significatifs relativement exhaustives dans chacune des voies d'application du concept d'intensification des procédés.

Les séparations réactives constituant une classe de réacteurs multifonctionnels les plus connues et répondus dans l'industrie chimique, Elles sont basées sur l'intégration de différentes fonctions de séparation au sein du réacteur [Schembecker et Tlatlik, 2003]. La figure 1-3 en présente quelques exemples.

Phase de réaction	Interface	Phase de transfert	Séparation réactive
Liquide		Vapeur	Distillation réactive
Liquide		Liquide	Extraction réactive
Liquide		Solide	Cristallisation réactive
Liquide		Liquide	Extraction réactive
Liquide		Liquide	Séparation membranaire
Liquide		Vapeur	Pervaporisation réactive
Liquide		Solide	Adsorption réactive
Gaz		Liquide	Distillation réactive
Gaz		Solide	Adsorption réactive
Gaz		Liquide	Absorption réactive

Figure 1-3. Différents exemples de procédés de séparation réactive.

En général, la phase de la réaction chimique définit le temps de séjour tandis que la phase additionnelle sert au transfert de matière ou/et d'énergie. Le potentiel chimique des différents constituants entre les différentes phases entraîne un flux de matière à travers l'aire interfaciale. Ces constituants peuvent avoir différentes propriétés, notamment en terme de températures d'ébullition (évaporation,

distillation), de points de fusion (cristallisation), de polarité (séparation membranaire, extraction), de taille moléculaire (séparation membranaire), de solubilité (extraction) ou de coefficients d'absorption ou d'adsorption (absorption, adsorption). La phase additionnelle peut servir en particulier à transporter les produits de la réaction à l'extérieur de la phase de réaction permettant ainsi, suivant le principe de Le Chatelier, de dépasser les limitations de l'équilibre chimique et d'atteindre des conversions presque totales.

Parmi ces procédés, on peut citer l'intérêt des réacteurs à membrane dans le domaine des biotechnologies. Ils permettent de soustraire du mélange réactionnel un produit inhibiteur de croissance et donc d'obtenir des rendements supérieurs à ceux obtenus en réacteurs « classiques ».

La **distillation réactive** qui fait l'objet de ce mémoire entre également dans cette catégorie. Nous détaillons ses intérêts et applications potentielles dans le paragraphe suivant.

1.2. PROCEDE DE DISTILLATION REACTIVE : INTERET ET APPLICATIONS

La distillation réactive est un exemple très représentatif de l'intensification des procédés [Stankiewicz et Moulijn, 2000] puisqu'elle met en œuvre la réaction et la séparation dans le même appareil. Elle est définie comme étant une opération au cours de laquelle la réaction et la distillation multi-étagée sont réalisées de façon simultanée.

Par rapport à un procédé classique, les apports d'un procédé de distillation réactive peuvent être nombreux [Krishna, 2002] :

- Réduction du coût d'investissement par économie d'un ou de plusieurs appareils,
- Réduction des frais de fonctionnement par la limitation des débits de recyclage et par l'intégration énergétique dans le cas de réactions exothermiques,
- Suppression du risque d'apparition de points chauds susceptibles de détériorer le catalyseur du fait que la température maximale accessible dans une colonne de distillation réactive est nécessairement limitée par le point d'ébullition du mélange traité,
- Augmentation du taux de conversion des réactions réversibles par le déplacement de l'équilibre chimique en faveur de la formation des produits (loi de Le Chatelier),
- Préservation de l'environnement par la limitation des réactions parasites génératrices de sous produits potentiellement non valorisables,
- Séparation de mélanges azéotropiques ou de systèmes dont les constituants ont des températures d'ébullition proches.

Un ensemble d'applications dans la littérature illustrent les différents avantages, cités précédemment, d'un procédé de distillation réactive par rapport à un procédé classique [Taylor et Krishna, 2000].

Généralement, la réaction peut être au service de la séparation et/ou la séparation au service de la réaction. La thermicité des réactions équilibrées peut être exploitée dans l'application des pompes à chaleur chimiques.

1.2.1. Séparation au service de la réaction

Considérons une réaction équilibrée de type $R_1 + R_2 \leftrightarrow P$ dans laquelle le produit P est le produit lourd. Dans un procédé réactionnel classique (figure 1-4(a)), le taux de conversion de la réaction est limité par l'équilibre chimique. Le produit et les réactifs résiduels sont séparés ultérieurement pour récupérer le produit et recycler les réactifs qui n'ont pas réagi. L'objectif de la mise en œuvre d'une distillation réactive, quand le système réactionnel s'y prête, est de ramener cet ensemble à une seule colonne de distillation (figure 1-4(b)), comprenant une section réactive. Le produit P étant éliminé continuellement du milieu réactionnel, l'équilibre chimique de la réaction est déplacé dans le sens de la formation du produit P et une conversion proche de 100% peut être atteinte. La section non réactive en haut de colonne permet de récupérer le produit P à la pureté désirée.

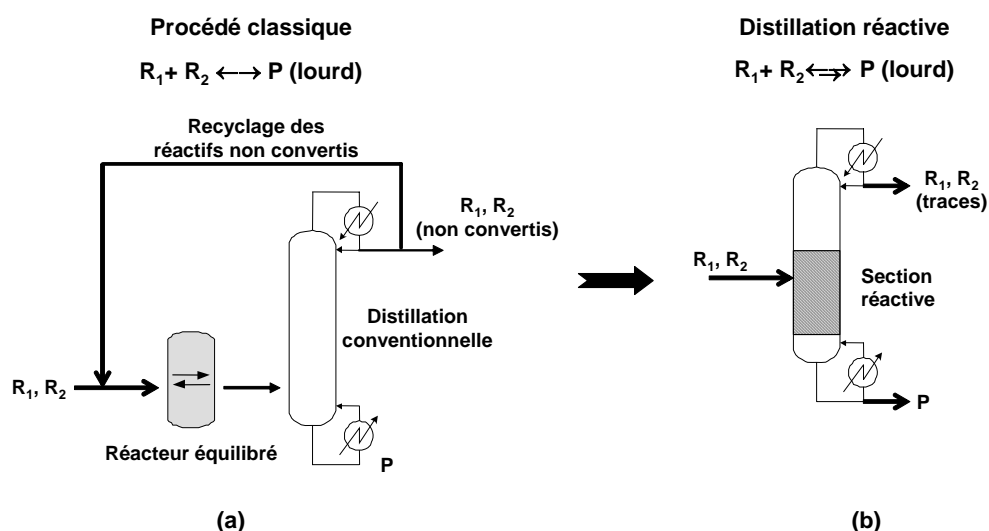


Figure 1-4 . (a) Procédé réactionnel classique (b) Procédé de distillation réactive.

On trouve dans la littérature des exemples de mise en œuvre des procédés de distillation réactive pour différents types de réactions.

(a) Réaction d'estérification

L'exemple le plus éloquent, largement cité dans la littérature, montrant les bénéfices que peut apporter le procédé de distillation réactive par rapport à un procédé classique est celui de la production de l'acétate de méthyle que nous avons présenté précédemment. L'intégration de la distillation réactive dans

le flowsheet du procédé (figure 1-5(b)) permet de remplacer le réacteur et le train des 9 colonnes de séparation par une seule colonne de distillation réactive dans laquelle une conversion complète des réactifs est atteinte. Les conditions de fonctionnement de la colonne font que les difficultés de séparation mentionnées précédemment dans l'approche classique sont écartées. Les coûts d'investissement et de fonctionnement sont réduits de manière significative [Siirola, 1995].

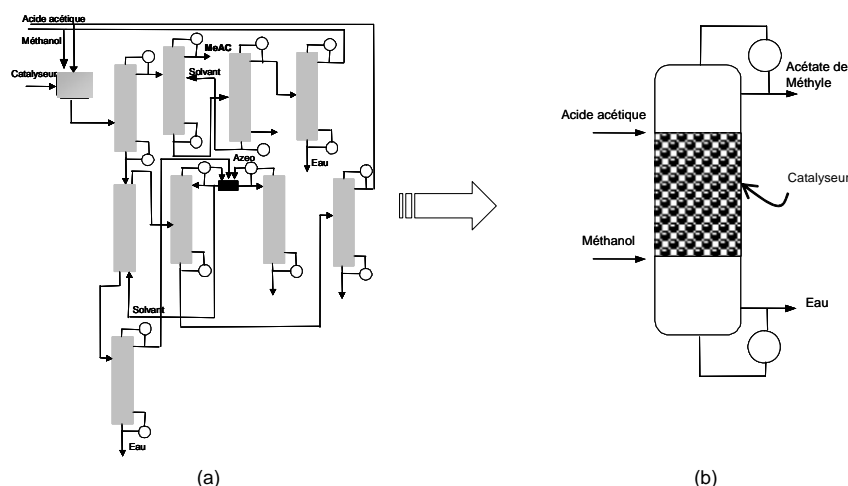


Figure 1-5. (a) Procédé conventionnel de production du méthyle acétate (b) Procédé de distillation réactive.

(b) Réaction d'éthérification

Un autre exemple couramment cité lorsqu'on évoque la distillation réactive est le cas de la production de méthyle *tert*-butyle éther (MTBE) à partir du méthanol et de l'isobutène issu de la coupe C₄ du pétrole [Smith, 1990]. Le procédé classique est particulièrement complexe, le mélange quittant le réacteur forme trois azéotropes à température minimale. Plusieurs études ont montré que la production de MTBE par distillation réactive, ne nécessitait qu'une seule colonne de distillation réactive avec deux alimentations, l'une consiste en méthanol et l'autre en butènes (isobutène et l'inerte n-butène). Le MTBE est récupéré en pied de colonne et l'inerte en tête de colonne (figure 1-6(a)). Le contact MTBE/méthanol étant limité dans la colonne, la réaction secondaire conduisant à la formation de diméthyle éther n'a pas lieu [Sundmacher et Hoffman, 1995]. Dans ce cas, encore, les conditions de fonctionnement de la colonne permettent d'outrepasser les difficultés de séparation liées aux azéotropes [Doherty et Buzard, 1992].

(c) Réactions d'hydratation

Une des réactions d'hydratation les plus citées est l'hydratation de l'oxyde d'éthylène (EO) en mono-éthylène glycol (EG). Le procédé de distillation réactive consiste en une seule colonne réactive à deux alimentations, l'une consiste en l'eau et l'autre en oxyde d'éthylène. Le mono-éthylène glycol est récupéré en pied de colonne. L'intégration de la distillation réactive présente deux avantages (figure 1-6(b)) [Ciric et Gu, 1994]. D'une part, la réaction secondaire entre l'oxyde d'éthylène et le monoéthylène glycol est supprimée par le maintien de concentrations faibles de l'oxyde d'éthylène en phase liquide du

fait de sa volatilité élevée. D'autre part, la réaction étant fortement exothermique, la chaleur de réaction est utilisée pour vaporiser le mélange liquide à chaque étage. Des bénéfices similaires sont réalisés dans le cas de l'hydratation de l'isobutène en *ter*-butanol [Velo *et al.*, 1988] et l'hydratation de 2-méthyle-2-butène en *ter*-amyl alcool [Gonzalez et Fair, 1997a,b].

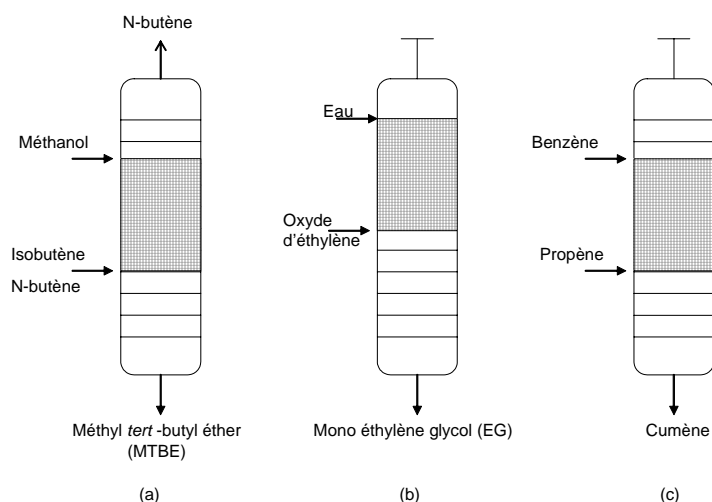


Figure 1-6. Procédés de distillation réactive : (a) production du Méthyle *ter*-butyl éther MTBE (b) production du mono éthylène glycol (c) alkylation du benzène en Cumène.

(d) Réaction d'alkylation

Plusieurs réactions d'alkylation profitent également de leur mise en œuvre dans un procédé de distillation réactive, grâce au déplacement de l'équilibre chimique dans le sens de la production du produit et aussi à l'élimination des réactions secondaires. Par exemple, la mise en œuvre de la réaction du propène avec le benzène pour produire le cumène [Shoemaker et Jones, 1987] dans un procédé de distillation réactive consiste en une seule colonne réactive à deux alimentations, une par réactif. Le produit est récupéré en pied de colonne (figure 1-6(c)). Ce procédé permet de supprimer la formation du diisopropylbenzène et d'éviter le risque d'apparition de points chauds présent dans le procédé conventionnel, due à la forte exothermicité de la réaction. L'alkylation de l'iso-butane en iso-octane : $\text{iso-butane} + \text{n-butène} \leftrightarrow \text{iso-octane}$ [Doherty et Buzard, 1992] présente des bénéfices similaires.

D'autres réactions de polymérisation [Doherty et Buzard, 1992] et d'isomérisation [Castier *et al.*, 1989] profitent de leur mise en œuvre dans un procédé de distillation réactive.

1.2.2. Réaction au service de la séparation

Dans le cas de produits difficiles à séparer dans des procédés de distillation conventionnels, la réaction peut être mise au service de la séparation en exploitant leur différence de réactivité, notamment dans le cas de mélanges azéotropiques ou de systèmes dont les constituants ont des températures

d'ébullition proches comme mentionné précédemment. La figure 1-7 illustre le concept de la mise en œuvre d'une réaction au service de la séparation. Le mélange à séparer, constitué d'un composé réactif et d'un composé inerte, est introduit dans une première colonne de distillation réactive en présence d'un agent réactif. L'agent réagit sélectivement avec le composé réactif et le produit intermédiaire de la réaction ainsi que le composé inerte sont séparés. Une deuxième colonne met en œuvre la réaction inverse et permet de récupérer l'agent réactif et le composé réactif séparément. L'agent réactif est recyclé vers la première colonne.

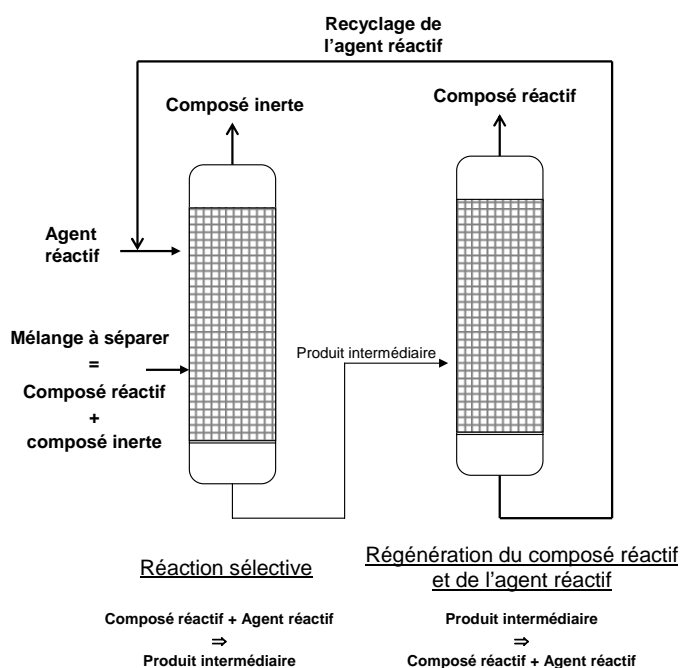
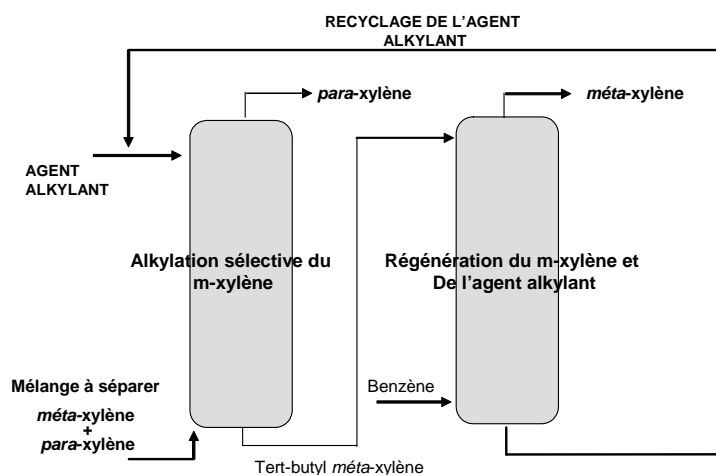


Figure 1-7. Principe de la mise en œuvre de la réaction au service de la séparation.

La séparation des isomères *mé*ta et *para* du xylène est un exemple intéressant de ce principe (figure 1-8) [Saito *et al.*, 1971]. Une première colonne de distillation réactive opère une alkylation catalytique sélective du *mé*ta-xylène en présence d'un agent alkylant (diter-butylbenzène) en un composé plus lourd, le ter-butyl *mé*ta-xylène. Le *para*-xylène, n'ayant pas réagi, est récupéré en tête de colonne et le produit en pied de colonne. Ce dernier alimente une seconde colonne de distillation qui réalise la régénération du méta xylène et de l'agent alkylant en présence de benzène.

La purification d'une coupe C₄ du pétrole est une autre application largement citée dans la littérature [Stein *et al.*, 2000].

Figure 1-8. Procédé de séparation des isomères *mé*ta et *para* du xylène.

1.2.3. Pompes à chaleur chimiques

Cette application consiste à convertir une source de chaleur à « basse température » en une source de chaleur « haute température » par la mise en œuvre d'une réaction réversible dans une colonne de distillation réactive. Dans ce cas, la réaction chimique étant endothermique dans le sens direct, la chaleur nécessaire à la réaction est fournie sous forme de chaleur à « basse température » dans une première colonne de distillation réactive. Dans une deuxième colonne, la réaction inverse, exothermique est mise en œuvre à des températures élevées pour récupérer de la chaleur à « haute température ». La déshydrogénation du 2- propanol est l'un des exemples d'application cités dans la littérature [Gaspillo *et al.*, 1998].

1.3. DISTILLATION REACTIVE METTANT EN ŒUVRE DES REACTIONS EN PHASE VAPEUR

Les exemples d'application de la distillation réactive dans le cas des réactions en phase liquide sont nombreux comme montrés précédemment. Il n'en va pas de même pour les réactions en phase vapeur. Dans ce cas, la distillation réactive est en effet concurrencée par un autre réacteur multifonctionnel qu'est l'adsorption réactive en phase gaz [Carvill *et al.*, 1996] notamment dans le cas de réactions catalytiques hétérogènes.

Le procédé d'adsorption réactive est utilisé pour améliorer la conversion de la réaction, limitée par l'équilibre thermodynamique, en éliminant du milieu réactionnel un des produits de la réaction par adsorption à la surface d'un adsorbant, suivant le principe de Le Chatelier.

Un aperçu des réactions chimiques étudiées en adsorption réactive en phase vapeur et dont l'application est validée expérimentalement est présenté dans le tableau 1-1.

La faisabilité du procédé est contrainte par la stabilité des produits adsorbés à la surface de l'adsorbant sous les conditions de la réaction catalytique en phase gaz et par la sélectivité de l'adsorbant vis-à-vis du produits à adsorber et du coefficient d'adsorption de ce dernier.

Les bénéfices de ce procédé sont accompagnés de difficultés liées à la régénération de l'adsorbant, à la nécessité de pompes spécifiques pour assurer le recyclage et la circulation en contre courant de larges quantités du solide adsorbant. Les défis pour ces procédés concernent le développement du matériel approprié pour le couple de catalyseur /adsorbant et que la température opératoire soit favorable à la réaction et à l'adsorption de manière à ce que les couples de conversion/sélectivité atteintes soient satisfaisants.

Tableau 1-1. Quelques exemples de systèmes réactifs en phase vapeur mis en œuvre dans un procédé d'adsorption réactive.

Réaction	Adsorption	Référence (s)
$\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	CH_3OH sur silica-alumina	Kuczynski <i>et al.</i> (1987)
$\text{C}_6\text{H}_{12} \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$	H_2 sur alliage de Ca Ni ₅	Goto <i>et al.</i> (1993)
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	CO_2 sur oxide de calcium	Han et Harrison (1994)
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	H_2O sur NaX-zéolite	Carvill <i>et al.</i> (1996)
$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	CO_2 sur oxide de calcium	Kurdyumov <i>et al.</i> (1996)
$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	CO_2 sur K-hudrotalcite promu	Huften <i>et al.</i> (1999)

Cependant, aucune investigation n'a été consacrée à l'analyse de faisabilité et à la synthèse de procédés de distillation réactive dans le cas de réactions en phase vapeur. Ce qui peut expliquer en partie le manque d'exemples d'application pour cette classe de réactions.

Le tableau 1-2 présente quelques réactions équilibrées en phase vapeur qui sont des exemples potentiels d'application en distillation réactive. Ceci ne prédéfinit en rien de la faisabilité de leur mise en œuvre dans un procédé de distillation réactive, ni de l'intérêt de cette méthode par rapport à des procédés conventionnels. Cet intérêt ne peut être montré que par une étude détaillée intégrant toutes les spécificités de la distillation réactive. Dans les sections suivantes, on mettra la lumière sur les différentes contraintes qui restreignent le domaine d'application de ce procédé.

Tableau 1-2. Quelques exemples de réactions équilibrées en phase vapeur candidates potentielles à la distillation réactive [Chauvel *et al.*, 1985].

Réactions	Caractéristiques de la réaction
$C_2H_4(\text{éthylène}) + H_2O(\text{eau}) \leftrightarrow C_2H_5OH(\text{éthanol})$	Exothermique, $\Delta H^\circ = -46 \text{ KJ/mol}$ P= 70 bar, T=300 °C, $v_t < 0$ catalyse : Acide phosphorique déposé sur un support de silice
$C_3H_6(\text{propylène}) + H_2O(\text{eau}) \leftrightarrow C_3H_8O(\text{isopropanol})$	Exothermique, $\Delta H^\circ = -50 \text{ KJ/mol}$ P= 40 bar, T=180°C, $v_t < 0$ Catalyse hétérogène - acide phosphorique sur silice
$C_3H_8O(\text{isopropanol}) \leftrightarrow C_3H_6O(\text{acétone}) + H_2(\text{Hydrogène})$	Endothermique, $\Delta H^\circ = 55 \text{ KJ/mol}$ P= 20 bar, T= 350 et 400 °C, $v_t > 0$ Catalyse hétérogène Cuivre, nickel, zinc, etc.
$N_2(\text{azote}) + 3 H_2(\text{hydrogène}) \leftrightarrow 2NH_3(\text{ammoniac})$	Exothermique, $\Delta H^\circ = -92 \text{ KJ/mol}$ P= 150-250 bars ou 50 bars, T= 480-500°C, $v_t < 0$ Catalyse hétérogène à base d'oxyde de fer
$C_2H_2(\text{Acétylène}) + C_2H_4O_2(\text{acide acétique}) \leftrightarrow C_4H_6O_2(\text{acétate de vinyle})$	Exothermique, $\Delta H^\circ = -118 \text{ KJ/mol}$ P= 1 bars, T= 120 et 180 °C, $v_t < 0$ Catalyse hétérogène - sel métallique sur un support de charbon actif
$C_2H_2(\text{Acétylène}) + HCl(\text{acide chlorhydrique}) \leftrightarrow C_2H_3Cl(\text{Chlorure de vinyle})$	Exothermique, $\Delta H^\circ = -100 \text{ KJ/mol}$ P= 30 bars, T= 100 et 170 °C, $v_t < 0$ Catalyse hétérogène - chlorure mercurique sur charbon actif

1.4. PROCEDE DE DISTILLATION REACTIVE : CONTRAINTES D'APPLICATION

Un procédé de distillation réactive ne peut être envisagé que si les conditions et les facteurs favorables à la réaction sont compatibles avec ceux de la séparation et s'ils respectent les contraintes technologiques liées à la colonne [DeGarmo *et al.*, 1992 ; Stein *et al.*, 2000]. Dans ce qui suit, nous présentons les facteurs favorables à la réaction puis ceux favorables à la séparation et enfin les contraintes liées à la technologie [Taylor et Krishna, 2000].

1.4.1. Facteurs ayant un impact sur la réaction

Les facteurs favorables à la réaction peuvent être formulés comme suit :

- * La volatilité relative des réactifs et des produits doit être telle qu'il est possible de maintenir des grandes concentrations des réactifs et de faibles concentrations des produits dans la zone réactive de la colonne. Une pression de travail élevée réduit généralement la volatilité relative des constituants.

- * Du point de vue thermodynamique, les domaines de température doivent assurer une conversion à l'équilibre suffisante. L'équilibre chimique est favorisé par des températures élevées dans le cas de réactions endothermiques. Inversement, dans le cas de réactions exothermiques, l'équilibre chimique est favorisé par des faibles températures.

* Du point de vue cinétique, la vitesse de réaction (vitesse d'approche de la conversion à l'équilibre) est favorisée par des températures élevées.

* Dans le cas de réactions catalytiques, la stabilité thermique du catalyseur, la vitesse de réaction et la sélectivité par rapport au produit désiré doivent être suffisamment élevées pour rendre l'opération économiquement viable. La température maximale est donnée par la stabilité thermique du catalyseur et la sélectivité par rapport au produit désiré. La température minimale est fixée par la vitesse de réaction assurant une cinétique suffisante.

D'autres paramètres que la température peuvent affecter la stabilité du catalyseur. Par exemple, une concentration minimale de l'un des réactifs peut être nécessaire à la surface du catalyseur pour éviter l'empoisonnement du catalyseur. Ce qui ajoute des contraintes supplémentaires sur la pression et la température dans la colonne.

1.4.2. Facteurs ayant un impact sur la séparation

Les conditions favorables à la séparation peuvent être exprimées principalement par les points suivants :

* La distillation suppose la présence d'une phase liquide et d'une phase vapeur. Donc, il faut au moins que l'un des constituants soit condensable.

* La volatilité relative des constituants clés doit être suffisante, assurant un nombre d'étages raisonnables pour un degré de séparation fixé.

La potentielle dégradation ou polymérisation des constituants du système à la température opératoire de la colonne est également à prendre en compte.

1.4.3. Eléments liés à la technologie

Pour considérer les éléments liés à technologie, une distinction doit être faite entre les systèmes à catalyse homogène et les systèmes mettant en œuvre une catalyse hétérogène [Sundmacher et Kienle, 2003].

1.4.3.1. Catalyse homogène

La catalyse est dite homogène, quand le catalyseur est dans le même état physique que le mélange réactionnel. Elle permet d'augmenter la vitesse de la réaction en augmentant la concentration du catalyseur, mais nécessite une étape de séparation ultérieure pour recycler le catalyseur ou une étape de neutralisation du catalyseur dans le cas de catalyseurs acides. Par ailleurs, la catalyse homogène présente des difficultés dans la maîtrise de la zone réactive. En effet, la position de l'alimentation du catalyseur déterminera la zone réactive qui dépendra de la volatilité relative du catalyseur par rapport aux autres constituants.

D'un point de vue général, la réaction et la séparation ne requièrent pas les mêmes régimes d'écoulement et un compromis doit être trouvé afin de satisfaire les contraintes hydrodynamiques favorables à chacune de ces opérations [Krishna, 2002] comme le montre la figure 1-9.

Pour les besoins de la réaction chimique, il est nécessaire d'augmenter la rétention liquide ou vapeur (suivant la phase de réaction) et le temps de séjour. Dans le cas des réactions en phase liquide ou des réaction gaz-liquide, le régime préféré est alors le régime de bullage ou d'émulsion. Ce qui n'est pas en accord avec une bonne séparation où le régime d'écoulement préféré est le régime de pulvérisation assurant une aire interfaciale importante. La figure 1-9 schématise les régimes d'écoulement favorables à la réaction en phase liquide ou à la séparation. Dans le cas des réactions en phase vapeur homogène, c'est l'espace entre deux plateaux qui détermine la rétention vapeur.

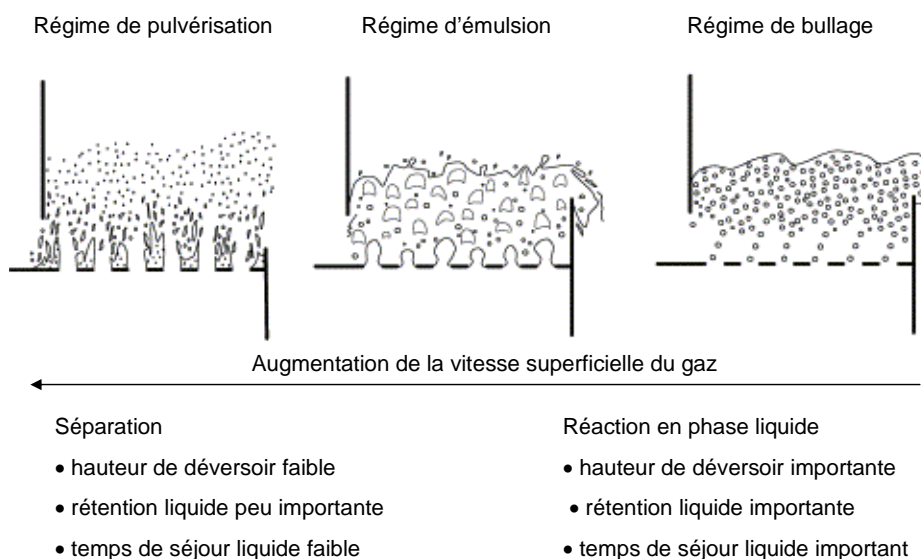


Figure 1-9. Régimes d'écoulement favorables à la réaction en phase liquide ou à la séparation (adapté de Krishna (2002)).

Dans le cas de la distillation réactive homogène en phase liquide, les colonnes à plateaux en régime d'émulsion sont préférées du fait que ces dernières présentent une rétention plus élevée que les colonnes à garnissage. En effet, il est important de maximiser la rétention dans la colonne pour favoriser la réaction chimique en phase liquide et augmenter le rendement et la productivité de la colonne de distillation réactive comme mentionné précédemment.

1.4.3.2. Catalyse hétérogène

Dans le cas d'une catalyse hétérogène, le catalyseur est dans un état physique différent du mélange réactionnel et principalement sous forme solide. Un support est donc nécessaire pour fixer les particules du catalyseur dans la zone de réaction. Ceci peut générer des problèmes de conception et de mise en

oeuvre qui limitent la concentration atteignable en catalyseur. D'autre part, maintenir le catalyseur nécessite un volume supplémentaire et donc un diamètre de colonne plus grand.

Par ailleurs, la possibilité d'améliorer la vitesse de réaction en jouant sur la température et/ou la pression peut être restreinte à cause de la stabilité thermique et à l'activité du catalyseur.

De même que pour la catalyse homogène, les conditions favorables à la réaction et à la séparation ne sont pas compatibles. En effet, la réaction est favorisée par une faible taille de particules de catalyseur et une masse importante de ce dernier. D'autre part, la séparation est favorisée par une aire interfaciale importante entre les deux phases liquide et vapeur. Une faible perte de charge peut être atteinte par une surface libre importante pour l'écoulement liquide et vapeur. Il paraît clair que le choix du matériel est plus difficile car il est pratiquement impossible de concilier grande rétention de catalyseur, faible perte de charge et un bon contact ou transfert liquide- vapeur.

Les particules de catalyseur ont une taille moyenne ne dépassant pas les 3 mm pour éviter les phénomènes de diffusion interne limitants. Afin d'éviter l'entraînement des particules de catalyseur, ces dernières doivent être enveloppées dans une structure métallique. Une des technologies adaptée à la mise en œuvre de la distillation réactive et celle appelée KATAPAK [Krishna, 2002]. Cette structure consiste en un empilement de plaques métalliques ondulées entre lesquelles sont disposées les particules du catalyseur.

Par ailleurs, le choix d'un catalyseur possédant une longue durée de vie est important car la structure catalytique entière doit être enlevée lors du chargement du catalyseur. Dans certains procédés, l'utilisation de réacteurs externes peut constituer une alternative intéressante.

En catalyse hétérogène, deux types de technologies peuvent être adoptées : [Taylor et Krishna, 2000].

- (i) Garnissage imprégné de catalyseur : la réaction et le transfert liquide-vapeur sont réalisés au sein de la même structure de garnissage. Dans le cas de réactions en phase vapeur, le liquide empêcherait le gaz de voir le catalyseur. Cette technologie peut être écartée dans le cas de réactions en phase vapeur.
- (ii) Technologie consistant à séparer les zones de réaction et de séparation avec des sections alternées de paniers de catalyseur et de plateaux perforés avec déversoir. Cette technologie semblant être intéressante pour être adaptée aux réactions en phase vapeur, nous la décrivons plus en détail.

La figure 1-10(a) présente un schéma d'une coupe d'une colonne à plateaux pour la distillation réactive en phase liquide hétérogène englobant le panier de catalyseur et le plateau supérieur perforé avec déversoir. Le liquide en contact avec le catalyseur provient du plateau supérieur. Il n'y a pas d'interaction entre le liquide et la vapeur au niveau du panier de catalyseur. Une grille permet de maintenir les grains de catalyseur en place. Le catalyseur est inondé par le liquide qui s'échappe par débordement dans le déversoir. La vapeur traverse le panier de catalyseur dans un tube central. Le lit catalytique ainsi formé est dense et la vapeur est donc déviée pour éviter des pertes de charge trop importantes.

Nous proposons d'adapter cette technologie pour les réactions en phase vapeur qui nous intéressent. La figure 1-10 (b) présente un schéma d'une section hétérogène englobant le panier de catalyseur solide et le plateau inférieur.

La vapeur en contact avec le catalyseur provient du plateau inférieur. Il n'y a pas d'interaction entre le liquide et la vapeur au niveau du panier de catalyseur. Le catalyseur est traversé uniquement par la vapeur. Le liquide provenant du plateau supérieur s'échappe par débordement dans le déversoir. Des pertes de charges importantes peuvent être observées suite au passage de la vapeur à travers le lit de catalyseur. Pour les minimiser, un catalyseur peu dense est à considérer. Il paraît clair que les contraintes liées à la mise en œuvre de réactions catalytiques en phase vapeur dans un procédé de distillation réactive doivent être prises en compte.

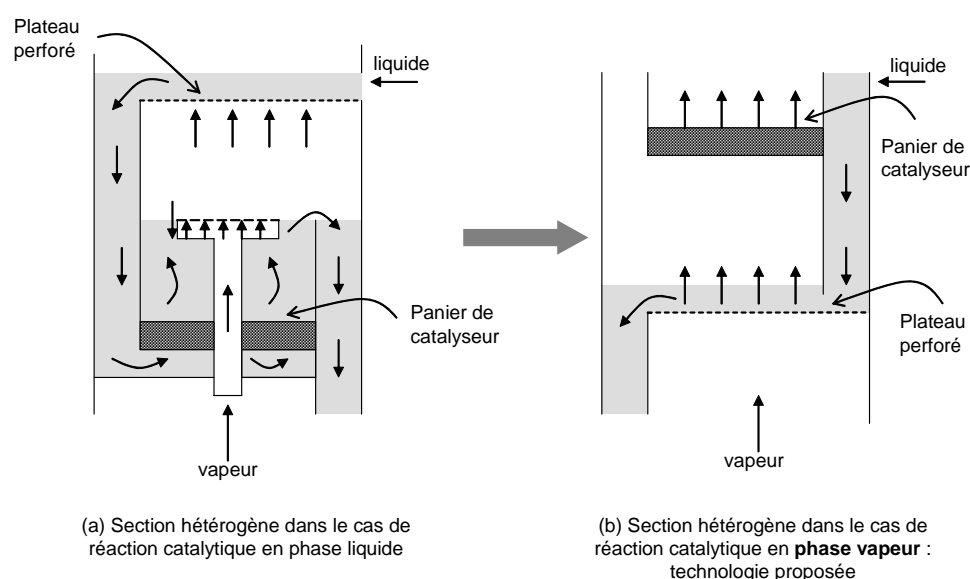


Figure 1-10. Section hétérogène englobant section de réaction et de séparation.

1.4.4. Superposition des fenêtres opérationnelles

Afin de réaliser une première estimation de la faisabilité du procédé de distillation réactive, trois aspects doivent être évalués à savoir la réaction chimique, la séparation et la technologie, comme mentionné précédemment. Ceci peut être réalisé en définissant les fenêtres opérationnelles pour ces trois aspects et chercher si la superposition de ces fenêtres donne lieu à une zone commune indiquant la potentielle faisabilité du procédé combiné. Chaque fenêtre est multidimensionnelle, elle peut considérer différents paramètres limitants (température, pression, rétention, masse de catalyseur, tailles des particules de catalyseurs, etc.) [Schembecker et Tlatlik, 2003].

La figure 1-11 présente un exemple de superposition des fenêtres opérationnelles pour deux paramètres : la température et la pression. Au fur et à mesure qu'on intègre successivement les fenêtres opérationnelles, le domaine faisable est réduit. Ceci explique que le nombre de systèmes réactifs candidats a priori au

procédé de distillation réactive, est considérablement réduit en tenant compte des différents aspects et paramètres qui contraignent leur faisabilité.

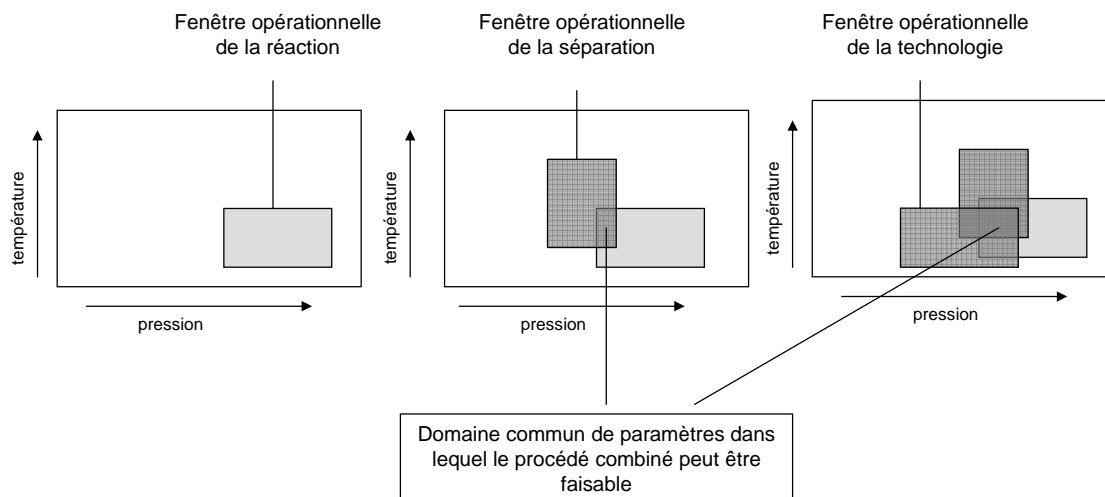


Figure 1-11. Superposition des fenêtres opérationnelles : domaine opératoire faisable (adapté de Schembecker et Tlatlik (2003)).

1.5. COMPLEXITE DE LA DISTILLATION REACTIVE

La distillation réactive prend une place particulière parmi les autres réacteurs multifonctionnels (adsorption, chromatographie et absorption réactives) du fait qu'elle est susceptible de mettre en jeu jusqu'à trois états physiques et jusqu'à quatre phases : une phase solide constituée par le catalyseur dans le cas d'une réaction hétérogène, une ou deux phases liquides et une phase vapeur. La réaction chimique peut être instantanément équilibrée ou contrôlée par une cinétique homogène ou hétérogène. Elle peut avoir lieu aussi bien en phase liquide homogène ou hétérogène et/ou en phase vapeur. L'équilibre entre phases peut ou pas être limité par les phénomènes diffusionnels.

Enfin, le mode opératoire de la colonne peut être continu, batch ou hybride.

Le couplage de deux phénomènes, réaction et équilibres entre phases, rend l'analyse et la conception des procédés de distillation réactive beaucoup plus complexe que celle des réacteurs ou des colonnes de distillation conventionnels. L'introduction de la séparation dans une zone de réaction génère des interactions complexes entre l'équilibre de phases (liquide - vapeur ou liquide - liquide - vapeur), le transfert de matière liquide - vapeur et solide - liquide - vapeur (dans le cas de procédés catalytiques) et les cinétiques de réaction [Noeres *et al.*, 2003]. Ces interactions donnent lieu à différents phénomènes que nous décrirons dans les chapitres suivants.

La figure 1-12 rappelle les différents aspects à prendre en considération lors de l'étude de la distillation réactive ainsi que les différents niveaux de complexité que l'on peut envisager pour chacun de ces aspects.

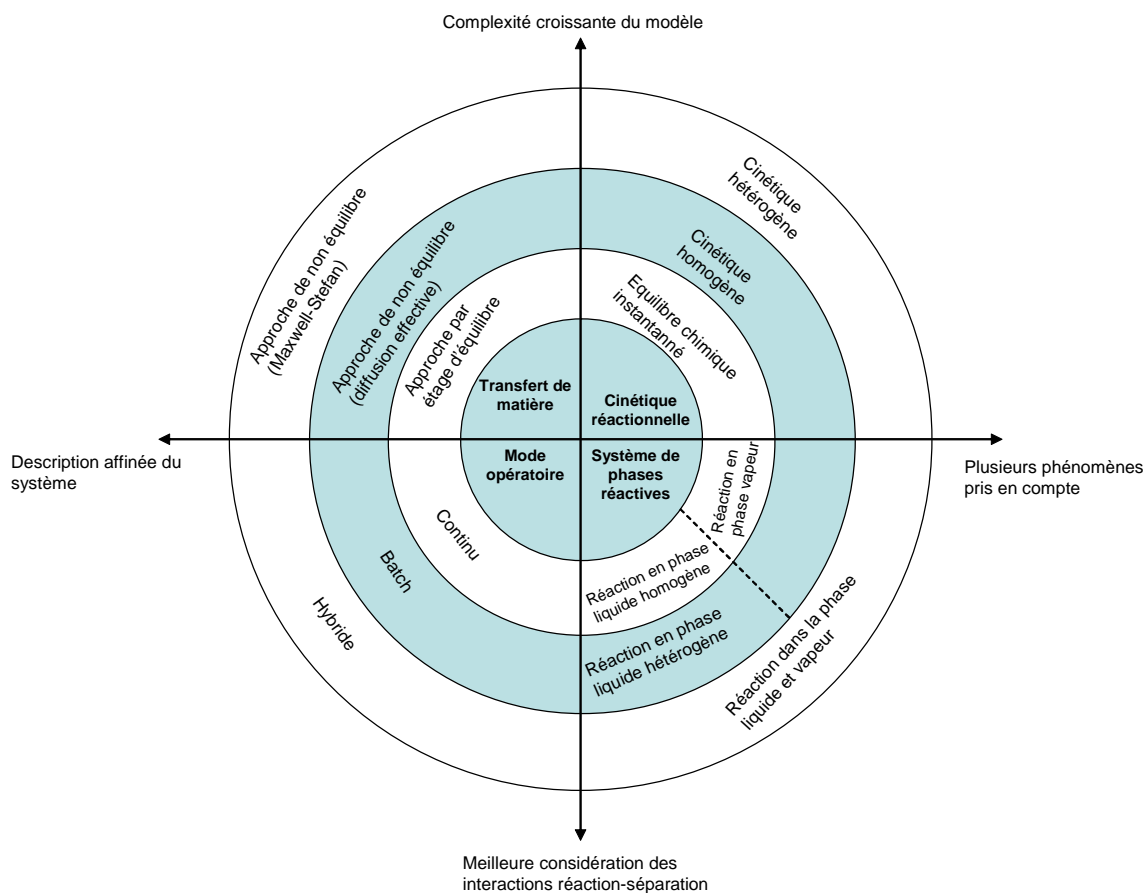


Figure 1-12. Phénomènes physico-chimiques impliqués en distillation réactive et conditions opératoires avec leur différents niveaux de complexité.

1.6. CONCLUSION

Dans ce chapitre introductif, nous avons présenté l'intérêt de la distillation réactive par rapport aux procédés conventionnels à travers de nombreuses applications mettant en œuvre des réactions en phase liquide. L'absence d'applications dans le cas de réactions en phase vapeur a été souligné. Ensuite, les conditions favorables à ce procédé du point de vue de la séparation, de la réaction et les contraintes technologiques ont été présentées. La complexité des phénomènes mis en œuvre dans un procédé de distillation réactive, due au couplage de la réaction et de la séparation, rend la tâche de conception assez difficile. Une revue des différents niveaux de complexité des phénomènes physico-chimique impliqués en distillation réactive a également été exposée.

Les bénéfices potentiels de l'application d'un procédé de distillation réactive s'accompagnent d'une complexité significative dans le développement et la conception du procédé. Dans ce contexte, on peut se poser les questions suivantes :

- comment les procédés peuvent-ils être identifiés comme des candidats potentiels pour la distillation réactive ?
- comment ce type de procédé peut-il être développé ?
- comment les équipements peuvent-ils être conçus ?

Afin de répondre à ces questions, de nombreuses équipes de recherche se sont intéressées au cours de ces dix dernières années au développement de méthodes dédiées à la conception de procédés de distillation réactive. Théry *et al.* (2005a), Schembecker et Tlatlik (2003), et Taylor et Krishna (2000) ont présenté récemment une revue bibliographique des méthodes de conception des procédés de distillation réactive. Cependant, beaucoup reste à faire pour développer des méthodes permettant de prendre en compte plus de phénomènes et de traiter un grand nombre de systèmes réactifs de caractéristiques et de complexité différentes.

CHAPITRE 2

ANALYSE THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES CHIMIQUES ET ENTRE PHASES

Chapitre 2. ANALYSE THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES CHIMIQUES ET ENTRE PHASES	23
2.1. CONCEPTS ET OUTILS POUR L'ANALYSE THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES ENTRE PHASES	23
2.1.1. Analyse thermodynamique d'un équilibre entre phases.....	23
2.1.1.1. Expression des fugacités et états standards de référence	23
2.1.1.1.1. Fugacité vapeur	23
2.1.1.1.2. Fugacité liquide.....	24
2.1.1.2. Approche thermodynamique pour la modélisation des équilibres liquide – vapeur.....	24
2.1.1.3. Classification des mélanges binaires	25
2.1.1.4. Notion d'isovolatilité.....	27
2.1.2. Outils graphiques pour la conception des procédés de distillation non réactive à reflux infini	27
2.1.2.1. Modèle d'évaporation ouverte : courbe de résidu	27
2.1.2.2. Modèle de condensation ouverte : courbe de condensation	28
2.1.2.3. Courbe ou ligne de distillation	29
2.1.2.4. Analyse du réseau de courbes de résidu	30
2.1.2.5. Distinction des réseaux de courbes de résidu et de condensation	32
2.1.3. Outils graphiques pour la conception des procédés de distillation non réactive à reflux fini	33
2.1.4. Conclusion sur les outils graphiques de conception des procédés de distillation non réactive	35
2.2. ANALYSE THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES CHIMIQUES	35
2.2.1. Expression générale d'un équilibre chimique	35
2.2.2. Equilibre chimique en phase vapeur	38
2.2.3. Equilibre chimique en phase liquide	39
2.2.4. Effet de la température sur la constante d'équilibre chimique.....	39
2.2.5. Equilibre chimique en fonction de l'avancement de la réaction	40
2.2.6. Réaction réversibles contrôlée par la cinétique.....	41
2.3. CONCEPTS ET OUTILS POUR L'ANALYSE DES EQUILIBRES CHIMIQUES ET ENTRE PHASES	42
2.3.1. Règle des phases et diagrammes de phase réactifs	42
2.3.2. Modèle de distillation réactive simple et nombre de Damköhler	43
2.3.3. Réseau de courbes de résidu réactif.....	44
2.3.4. Jeu de compositions réactives	45

2.3.5.	Notion d'azéotropes dans les systèmes réactifs	48
2.3.6.	Calcul de l'équilibre chimique et entre phases	49
2.3.7.	Outils graphiques pour la conception des procédés de distillation réactive – analogie avec les systèmes non réactifs	50
2.3.7.1.	Analyse à reflux infini : analyse du réseau de courbes de résidu réactif	50
2.3.7.2.	Bilan matière dans une colonne réactive sous l'équilibre chimique instantané	51
2.3.7.3.	Analyse des courbes opératoires à reflux fini	52
2.3.7.3.1.	Hypothèses	52
2.3.7.3.2.	Bilans matière "étage par étage"	53
2.3.7.3.3.	Zone d'épuisement pur	54
2.3.7.3.4.	Zone d'épuisement réactif.....	54
2.3.7.3.5.	Zone d'enrichissement réactif	54
2.4.	CONCLUSION	55

Chapitre 2. ANALYSE THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES CHIMIQUES ET ENTRE PHASES

Résumé

Ce chapitre se propose d'analyser la thermodynamique des équilibres chimiques et entre phases.

Cette analyse est cruciale dans la compréhension des phénomènes liés au couplage de la réaction et de la séparation mis en jeu dans un procédé de distillation réactive.

Dans une première section, la formulation et les outils d'analyse d'un équilibre entre phases pour la conception des procédés de distillation non réactive à reflux infini puis à reflux fini sont rappelés. La deuxième section introduit une analyse thermodynamique des équilibres chimiques.

La troisième section s'intéresse aux concepts et définitions incontournables dans l'analyse des équilibres chimiques et entre phases. Tout d'abord, nous présentons le modèle générale de distillation réactive simple intégrant le nombre de Damköhler pour tenir compte des réactions chimiques réversibles contrôlées par la cinétique. Le nouveau jeu de compositions réactives, très utile dans l'analyse des systèmes sièges de réactions équilibrées, est défini. La notion d'azéotropes dans les systèmes réactifs est présentée. Nous évoquons par la suite les outils graphiques pour la conception des procédés de distillation réactive à reflux infini d'une part et à reflux fini d'autre part en mettant en évidence l'analogie avec les systèmes non réactifs.

2.1. Concepts et outils pour l'analyse des équilibres entre phases

2.1.1. Analyse thermodynamique d'un équilibre entre phases

D'un point de vue thermodynamique, l'équilibre entre phases d'un mélange de N_C constituants se traduit par l'égalité des potentiels chimiques μ de chaque constituant i dans chacune des phases. Pour l'équilibre liquide (L)- vapeur (V), on a :

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad i=1, N_C \quad [2-1]$$

Le potentiel chimique μ_i de l'espèce i en solution est défini par rapport à son potentiel chimique à l'état standard μ_i^\ominus et à son activité a_i :

$$\mu_i(T, P, n) = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln a_i \quad i=1, N_C \quad [2-2]$$

où R est la constante des gaz parfaits.

Pour un constituant i , l'activité a_i est déterminée comme le rapport de sa fugacité f_i sur sa fugacité à l'état standard f_i^\ominus :

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^\ominus} \quad i=1, N_C \quad [2-3]$$

Par conséquent, le changement de phases ayant lieu à température et à pression constante, la condition d'équilibre devient l'égalité des fugacités de chaque constituant i dans chacune des phases :

$$f_i^L = f_i^V \quad i=1, N_C \quad [2-4]$$

2.1.1.1. Expression des fugacités et états standards de référence

2.1.1.1.1 Fugacité vapeur

Pour les gaz, l'état standard est le constituant pur i à l'état d'un gaz parfait à la pression de 1 bar ou de 1 atm. Du fait que la fugacité d'un gaz parfait est égale à la pression, la fugacité à l'état standard $f_i^\ominus = 1$ bar ou 1 atm pour chaque constituant en phase gaz et l'activité a^V s'écrit alors :

$$a_i^V = \frac{f_i^V}{f_i^{\ominus V}} = \frac{f_i^V}{1} \quad i=1, N_C \quad [2-5]$$

La fugacité d'un gaz est reliée au coefficient de fugacité ϕ^V , à la fraction molaire vapeur y et à la pression P par la relation :

$$f_i^V(T, P, y) = \phi_i^V(T, P, y) \cdot y_i \cdot P \quad i=1, N_C \quad [2-6]$$

Dans le cas d'un gaz parfait les coefficients de fugacité sont égaux à l'unité. Les coefficients de fugacité dans le mélange réel reflète l'écart au comportement idéal d'un gaz parfait et est fonction de la température, de la pression et de la composition.

2.1.1.1.2 Fugacité liquide

Pour les liquides, l'état standard¹ est le constituant pur liquide à la température du système et à la pression de 1 bar ou 1 atm. Les activités sont alors données par :

$$a_i^L = \frac{f_i^L}{f_i^{0L}(T, P=1)} \quad i=1, N_C \quad [2-7]$$

$f_i^{0L}(T, P=1)$ est la fugacité liquide du constituant i dans un état standard de référence à la pression de 1 bar ou 1 atm et à la température du mélange.

La fugacité d'un liquide est reliée au coefficient d'activité γ , à la fraction molaire liquide x , à la fugacité liquide à l'état standard de référence f^{0L} , à la pression et à la température du mélange par la relation :

$$f_i^L(T, P, x) = \gamma_i(T, x) \cdot x_i \cdot f_i^{0L}(T, P) \quad i=1, N_C \quad [2-8]$$

f^{0L} peut se décomposer en un produit de la pression de vapeur saturante P^0 , qui ne dépend que de la température, d'un coefficient de fugacité vapeur du constituant pur ϕ_i^{0V} à la température du système et à la pression de vapeur saturante et d'un troisième terme correctif dépendant de la pression qu'est le facteur de Poynting :

$$f_i^{0L} = P_i^0(T) \cdot \phi_i^{0V}(T, P_i^0) \cdot E^{V_i^{0L}/RT(P-P_i^0)} \quad i=1, N_C \quad [2-9]$$

2.1.1.2. Approche thermodynamique pour la modélisation des équilibres liquide – vapeur

On exprime habituellement l'équilibre liquide - vapeur pour chaque constituant i du mélange par l'équation introduisant la constante d'équilibre liquide - vapeur K :

$$y_i = K_i(T, P, x, y) \cdot x_i \quad i=1, N_C \quad [2-10]$$

K dépend de la température, de la pression et des fractions molaires des phases liquide et vapeur x et y .

On distingue deux approches thermodynamiques [Vidal, 1993] :

¹ D'autres états standards peuvent être définis, tel que la dilution infinie

- Le modèle combiné suivant lequel la phase vapeur est décrite par une équation d'état et la phase liquide par un modèle de coefficients d'activité. Les expressions des fugacités pour chaque phase (équation [2-6] et [2-8]) sont employées et la constante d'équilibre s'explique ainsi par :

$$K_i(T, P, \mathbf{x}, \mathbf{y}) = \frac{\gamma_i(T, P, \mathbf{x}) \cdot f_i^{0L}(T, P)}{\phi_i^V(T, P, \mathbf{y}) \cdot P} \quad i=1, N_C \quad [2-11]$$

Dans l'hypothèse d'un gaz parfait décrivant l'absence d'interactions entre des molécules supposées sphériques, valable notamment lorsque la pression reste voisine de la pression atmosphérique, les coefficients de fugacité vapeur ϕ^V sont égaux à 1. De même, l'absence d'interactions entre les molécules dans la phase liquide caractérise un mélange idéal pour lequel les coefficients d'activité γ sont égaux à 1 et f_i^{0L} est égale à la pression de vapeur saturante P_i^0 . Par conséquent, on retrouve l'expression de la loi de Raoult-Dalton décrivant l'équilibre liquide - vapeur d'un mélange idéal – gaz parfait :

$$y_i = \frac{P_i^0(T)}{P} \cdot x_i \quad i=1, N_C \quad [2-12]$$

- Le modèle homogène dans lequel les deux phases liquide et vapeur sont décrites par une seule équation d'état et les fugacités sont toutes explicitées par rapport à l'expression générale de la fugacité d'un fluide. L'équation de la constante de l'équilibre liquide - vapeur s'explique :

$$K_i(T, P, \mathbf{x}, \mathbf{y}) = \frac{\phi_i^L(T, P, \mathbf{x})}{\phi_i^V(T, P, \mathbf{y})} \quad i=1, N_C \quad [2-13]$$

2.1.1.3. Classification des mélanges binaires

La figure 2-1 représente, dans le domaine de coexistence des phases liquide et vapeur, le diagramme température - composition pour les différents types de mélanges binaires résultant de la non idéalité des solutions. On distingue des mélanges homogènes (une seule phase liquide) et hétérogènes (deux phases liquides en équilibre liquide – liquide).

Lorsque les interactions intermoléculaires sont fortes, la non idéalité se caractérise par des déviations vis-à-vis de la loi de Raoult-Dalton et par l'apparition d'azéotropes (diagrammes b, c, d, e). Un azéotrope est un mélange pour lequel les compositions des deux phases liquide et vapeur sont égales :

$$y_i = x_i \quad i=1, N_C \quad [2-14]$$

Comme pour un constituant pur, à pression donnée, sa température d'ébullition est bien définie et est soit supérieure à celle des constituants initiaux du mélange (azéotrope à température de bulle maximale / déviation négative vis-à-vis de la loi de Raoult-Dalton, diagramme d) soit inférieure (azéotrope à température de bulle minimale / déviation positive vis-à-vis de la loi de Raoult-Dalton, diagramme c). Une très forte déviation positive vis-à-vis de la loi de Raoult-Dalton se traduit par l'apparition d'une zone

hétérogène (diagrammes b et e). Dans ce cas, la condition d'égalité des compositions pour l'azéotrope concerne la composition globale des deux phases liquides en équilibre.

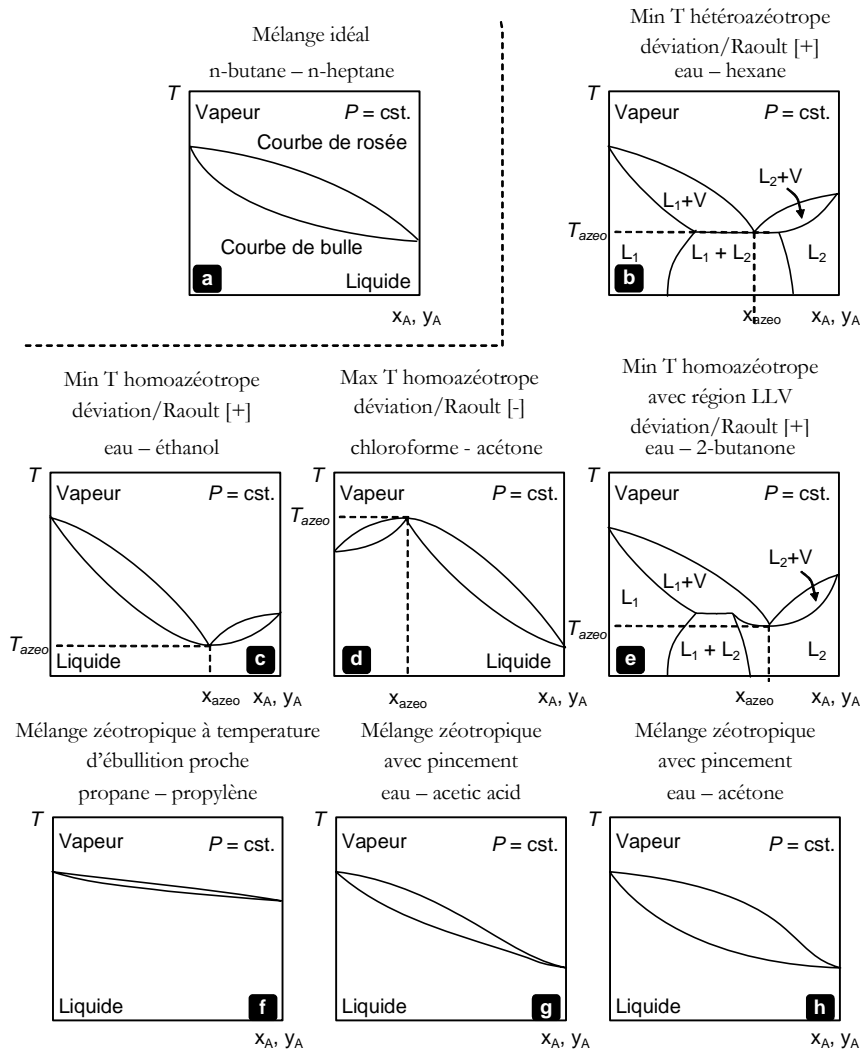


Figure 2-1. Equilibres liquide - vapeur pour différents mélanges binaires A-B non idéaux.

L'existence d'une déviation positive ou négative vis-à-vis de la loi de Raoult-Dalton n'est pas une condition suffisante pour qu'un azéotrope apparaisse, mais peut néanmoins provoquer des pincements (diagrammes f, g et h). L'amplitude de la déviation et la différence de température d'ébullition des constituants du mélange entrent en considération [Kiva, *et al.*, 2003].

L'existence d'un azéotrope dans un mélange empêche toute séparation dans une colonne de distillation par simple rectification et nécessite la mise en œuvre de procédés de distillation azéotropique et/ou extractive [Doherty et Malone, 2001]. C'est la conception de ces procédés de distillation complexes qui a motivé la recherche d'outils et de méthodologies systématiques, dont quelques exemples sont présentés dans la section suivante.

2.1.1.4. Notion d'isovolatilité

La volatilité relative d'un constituant A par rapport à un constituant B (A plus volatil que B) est définie par le rapport des compositions vapeur y et liquide x selon l'équation :

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A / x_A}{y_B / x_B} = \frac{K_A}{K_B} \quad [2-15]$$

Cette notion illustre bien le degré de facilité d'une séparation par distillation

- si $\alpha_{AB} \gg 1$, la distillation de A et de B est très facile à réaliser. Une colonne à distiller de quelques plateaux suffit et A est récupéré au distillat et B au pied. C'est le cas du diagramme (a) dans la figure 2-1.
- si $\alpha_{AB} \rightarrow 1$, la distillation de A et de B est très difficile à réaliser. Plusieurs dizaines de plateaux seront probablement nécessaires pour récupérer A au distillat et B au pied. C'est le cas des diagrammes (f, g et h) dans la figure 2-1.
- si $\alpha_{AB} = 1$, il existe un azéotrope dans le domaine de compositions et la distillation de A et de B en constituants presque purs est impossible dans une colonne classique : selon la température d'ébullition de l'azéotrope, on a :
 - (i – cas $T_{\text{ébu,azéo}} < [T_{\text{ébu,A}}, T_{\text{ébu,B}}]$) au distillat l'azéotrope et dans le courant de pied A ou B presque pur. C'est le cas des diagrammes (b, c et e) dans la figure 2-1.
 - (ii – cas $T_{\text{ébu,azéo}} > [T_{\text{ébu,A}}, T_{\text{ébu,B}}]$) au distillat A ou B presque pur et en pied l'azéotrope. C'est le cas du diagramme (d) dans la figure 2-1.

Dans un diagramme de compositions, la courbe $\alpha_{AB} = 1$ est appelée la courbe d'isovolatilité.

2.1.2. Outils graphiques pour la conception des procédés de distillation non réactive à reflux infini

Parmi les méthodes dédiées à l'analyse de faisabilité des procédés de distillation, les outils graphiques basés sur des modèles simples occupent une place privilégiée. Ainsi, les courbes de résidu (modèle d'évaporation ouverte, dite distillation simple de Rayleigh), les courbes de condensation (modèle de condensation ouverte) et les courbes de distillation ont été largement évoquées dans la littérature pour l'analyse des équilibres liquide - vapeur des systèmes non réactifs [Kiva *et al.*, 2003].

2.1.2.1. Modèle d'évaporation ouverte : courbe de résidu

Une courbe de résidu est obtenue à partir de la simulation d'un procédé hypothétique d'évaporation ouverte aussi appelé "distillation de Rayleigh". Il s'agit de considérer une cuve contenant une quantité molaire U^L d'un mélange liquide multiconstituant (figure 2-2(a)) et chauffée par une quantité de chaleur notée Q . Une phase vapeur de débit V apparaît en équilibre liquide - vapeur avec la phase liquide restant dans la cuve. Les compositions liquides x , vapeurs y et la température T évoluent au cours du temps.

Le modèle se base sur les hypothèses que l'équilibre liquide - vapeur est atteint, que la rétention vapeur est négligeable et enfin, que le mélange liquide est parfaitement agité.



Figure 2-2. Unités d'évaporation ouverte (a) et de condensation ouverte (b).

La courbe de résidu décrit l'évolution temporelle de la composition de la phase liquide \mathbf{x} par l'équation différentielle suivante [Van Dongen et Doherty, 1985] :

$$\frac{dx_i}{d\tau} = x_i - y_i \quad i=1, N_c \quad [2-16]$$

où τ est un temps adimensionnel dont le différentiel $d\tau$ est défini par le rapport du débit de vapeur V sur la rétention liquide U^L multiplié par le différentiel de temps dt . Cette équation montre que la tangente à la courbe de résidu est le vecteur d'équilibre représentant la force motrice de la distillation qui est égale à la différence des compositions liquide \mathbf{x} et vapeur \mathbf{y} .

L'intégration de l'équation [2-16] pour une condition initiale donnée $\mathbf{x}^{(0)}$ fournit une courbe de résidu $\mathbf{x}(t)$ et une courbe de distillat $\mathbf{y}(t)$. Le point terminal d'une courbe de résidu ($t \rightarrow \infty$) est soit un constituant pur, soit un azéotrope de température de bulle maximale. La température d'ébullition est monotone croissante le long d'une courbe de résidu.

On démontre facilement que l'équation d'une courbe de résidu est une bonne approximation du profil de composition liquide dans une colonne de distillation à garnissage à reflux infini [Doherty et Malone, 2001].

Un réseau de courbes de résidu est ainsi obtenu à partir d'un ensemble de conditions initiales. Ses propriétés (points singuliers, caractéristiques topologiques) sont décrites plus loin.

2.1.2.2. Modèle de condensation ouverte : courbe de condensation

Une courbe de condensation est obtenue à partir de la simulation d'un procédé hypothétique de condensation ouverte schématisé sur la figure 2-2(b). Il s'agit de considérer un mélange vapeur multiconstituant de rétention molaire U^V refroidi en soutirant une quantité de chaleur notée Q . Une phase liquide apparaît de débit L en équilibre liquide - vapeur avec la phase vapeur restant dans la cuve. Les compositions liquides \mathbf{x} , vapeurs \mathbf{y} et la température T évoluent au cours du temps. Ce procédé est symétrique à un procédé d'évaporation ouverte.

Le modèle se base sur les hypothèses que l'équilibre liquide - vapeur est atteint, que la rétention liquide est négligeable, que le liquide condensé est soutiré au fur et à mesure de sa formation et enfin, que le mélange vapeur est parfaitement agité.

La courbe de condensation décrit l'évolution temporelle de la composition de la phase vapeur y en fonction de la force motrice de la distillation égale à la différence des compositions liquide x et vapeur y par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dy_i}{d\tau'} = y_i - x_i \quad i=1, N_c \quad [2-17]$$

où τ' est un temps adimensionnel dont le différentiel est défini par le rapport du débit de liquide L sur la rétention vapeur U^V multiplié par le différentiel du temps dt . L'intégration de l'équation [2-17] pour une condition initiale donnée $y^{(0)}$ fournit une courbe de condensation $y(t)$ et une courbe de condensat $x(t)$. Le point terminal d'une courbe de condensation ($t \rightarrow \infty$) est soit un constituant pur, soit un azéotrope de température de bulle minimale. La température d'ébullition est monotone décroissante le long d'une courbe de condensation.

On démontre facilement que l'équation d'une courbe de condensation est une bonne approximation du profil de composition vapeur dans une colonne de distillation à garnissage à reflux infini [Kiva *et al.*, 2003].

Un réseau de courbes de condensation est ainsi obtenu à partir d'un ensemble de conditions initiales. Les propriétés topologiques du réseau de courbes de résidu et de condensation sont décrites plus loin.

2.1.2.3. Courbe ou ligne de distillation

Les courbes de distillation liquide et vapeur relient une séquence discrète de vecteurs d'équilibre entre phase liquide - vapeur conjugués. L'équation [2-18] décrit la relation permettant de générer les courbes de distillation.

$$x_n \xrightarrow{ELV_n} y_n = x_{n+1} \quad n=1, N_{ET} \quad [2-18]$$

En partant d'une composition liquide sur un étage n x_n , un calcul d'équilibre liquide - vapeur détermine la composition vapeur à l'équilibre y_n . Celle - ci est totalement condensée et fournit la composition liquide x_{n+1} . La séquence s'achève lorsqu'il n'y a plus d'évolution des compositions et le point terminal est donc soit un constituant pur, soit un azéotrope de température de bulle minimale.

Le même principe est adopté en partant d'une composition vapeur y_n pour obtenir le point x_{n-1} . Dans ce cas le point terminal est soit un constituant pur soit un azéotrope de température de bulle maximale.

Le principe de calcul indique que les courbes de distillation sont de bonnes approximations des profils de composition liquide et vapeur dans les colonnes de distillation à plateaux fonctionnant à reflux infini [Stichlmair, et Fair, 1998].

2.1.2.4. Analyse du réseau de courbes de résidu

Le caractère différentiel de l'équation d'une courbe de résidu ou d'une courbe de condensation permet d'exploiter pleinement la théorie mathématique des équations différentielles [Doherty et Malone, 2001 ; Kiva *et al*, 2003].

La stabilité des points singuliers peut être déterminée par la recherche des valeurs propres associées au système d'équations différentielles. Fortement corrélée à l'ordre des températures d'ébullitions, la connaissance de la stabilité des points singuliers permet aussi de tracer les frontières de distillation et donc de déterminer le nombre de régions de distillation.

Un certain nombre de propriétés topologiques des réseaux de courbes de résidu peuvent être énoncés :

- Les points singuliers (les racines mathématiques) de l'équation [2-16] sont les constituants purs et les azéotropes du système.
- Les frontières de distillation sont des courbes de résidu particulières qui courent entre les points singuliers soit à l'intérieur du polyèdre de compositions (un triangle pour un système ternaire), soit sur les côtés du polyèdre. Ces frontières de distillation sont courbées ou rectilignes et définissent des régions de distillation basiques. Par convention, lorsqu'on parle de frontière de distillation, on occulte les frontières qui courent sur les côtés pour ne considérer que les frontières à l'intérieur du polyèdre de compositions.
- Les frontières de distillation internes qui délimitent les régions de distillation joignent les nœuds stables (resp. instables) aux points de selle du système. Elles forment alors des séparatrices stables (resp. instables). Elles ne peuvent pas se croiser.
- Les frontières de distillation étant l'approximation d'une courbe de résidu (resp. de condensation), le profil de composition liquide (resp. vapeur) dans une colonne de distillation continu fonctionnant à reflux infini est situé dans une seule région de distillation basique dans un réseau de courbes de résidu (resp. de condensation) et ne peut pas traverser une frontière.
- Au sein d'une région de distillation basique, chaque courbe de résidu joint un unique nœud instable à un unique nœud stable. Le nœud instable (toutes les valeurs propres sont positives) est unique et est le point singulier qui a la température d'ébullition la plus faible; le nœud stable (toutes les valeurs propres sont négatives) est unique et est celui qui a la température d'ébullition la plus élevée; les points de selle (valeurs propres négatives et positives) peuvent être multiples et ont une température d'ébullition intermédiaire.
- Le nombre de régions de distillation basiques est égal au produit de la multiplicité des nœuds stables et instables du système (ex. 1 nœud stable et 2 nœuds instables : $1 \times 2 = 2$ régions ; 3 nœuds stables et 2 nœuds instables : $3 \times 2 = 6$ régions).
- Les points extremum en x_i des courbes de résidu correspondent à leur intersection avec les lignes d'isoéquilibre correspondant à $K_i = 1$.

- A l'intersection avec une courbe d'isovolatilité α_{ij} , la tangente à la courbe de résidu (le vecteur \overline{xy}) passe par le sommet opposé (figure 2-3).
- Les points d'inflexion des courbes de résidu obéissent à des lois complexes.

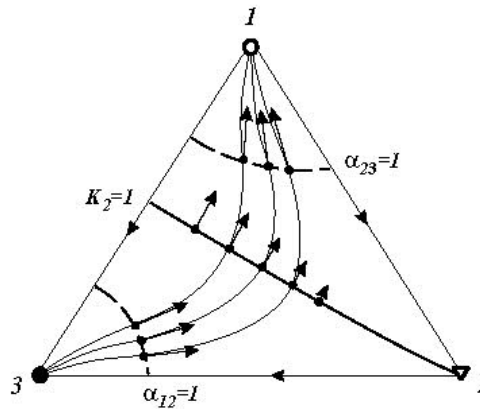


Figure 2-3. Relations entre les courbes de résidu et les courbes d'isovolatilité et d'isoéquilibre [Kiva *et al.*, 2003].

Par ailleurs, les réseaux de courbes de résidu satisfont une équation topologique généralisée qui est simplifiée pour les systèmes ternaires en :

$$2 \cdot N_3 - 2 \cdot S_3 + N_2 - S_2 + N_1 = 2 \quad [2-19]$$

où N_3 : nombre de noeuds ternaires
 S_3 : nombre de points de selle ternaires
 N_2 : nombre de noeuds binaires
 S_2 : nombre de points de selle binaires
 N_1 : nombre de noeuds qui sont constituants purs.

L'analyse des propriétés topologiques des réseaux de courbes de résidu pour les systèmes ternaires conduit à 125 réseaux différents qui peuvent être regroupés en 26 classes basées sur l'assemblage de 6 régions de distillation basique génériques [Kiva *et al.*, 2003]. Parmi les 125 réseaux topologiquement possibles, plus de la moitié correspondant à 10 des 26 classes génériques n'ont pas été identifiés à des systèmes réels.

Un exemple de réseaux de courbes de résidu est montré sur la figure 2-4 pour le système eau – éthanol – cyclohexane. On remarquera que les courbes de résidu passent au voisinage des points de selle sans jamais les toucher. Par ailleurs, dans la zone hétérogène, la forme des courbes de résidu est différente de ce qu'elle serait en l'absence de démixion parce que tous les points d'une même ligne d'équilibre liquide – liquide sont en équilibre avec une seule composition vapeur.

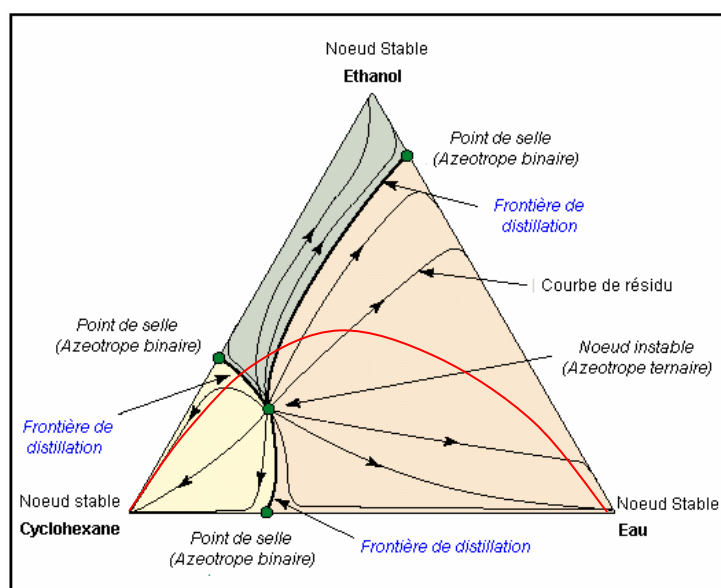


Figure 2-4. Réseau de courbe de résidu pour le système eau – éthanol - cyclohexane.

2.1.2.5. Distinction des réseaux de courbes de résidu et de condensation

Les réseaux de courbes de résidu et de condensation partagent les mêmes points singuliers et ont des caractéristiques topologiques opposées (stabilité des points singuliers). Néanmoins, des différences interviennent notamment dans la courbure des courbes et par conséquent dans celle des frontières de distillation. La figure 2-5 (issue de Kiva *et al.*, 2003) montre les trajectoires de compositions liquides (courbe de résidu) et vapeurs (courbe de distillat) d'une évaporation ouverte et les trajectoires de compositions liquides (courbe de condensat) et vapeur (courbe de condensation) d'une condensation ouverte traversant les points x et y d'un vecteur d'équilibre dans l'espace de compositions. Il apparaît que les courbes de condensation et de condensat sont de direction opposée à celle des courbes de résidu et de distillat mais elles conservent la même courbure qualitative.

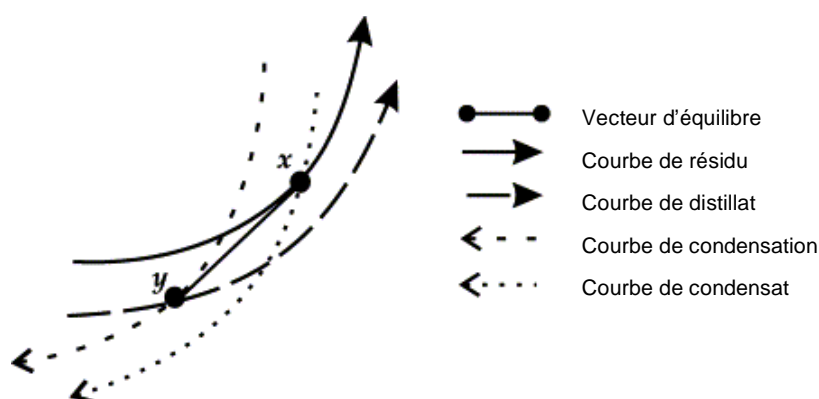


Figure 2-5. Trajectoires des compositions liquide et vapeur d'une évaporation ouverte et d'une condensation ouverte [Kiva *et al.*, 2003].

La figure 2-6 montre la position relative des frontières pour les différentes courbes de la figure 2-5.

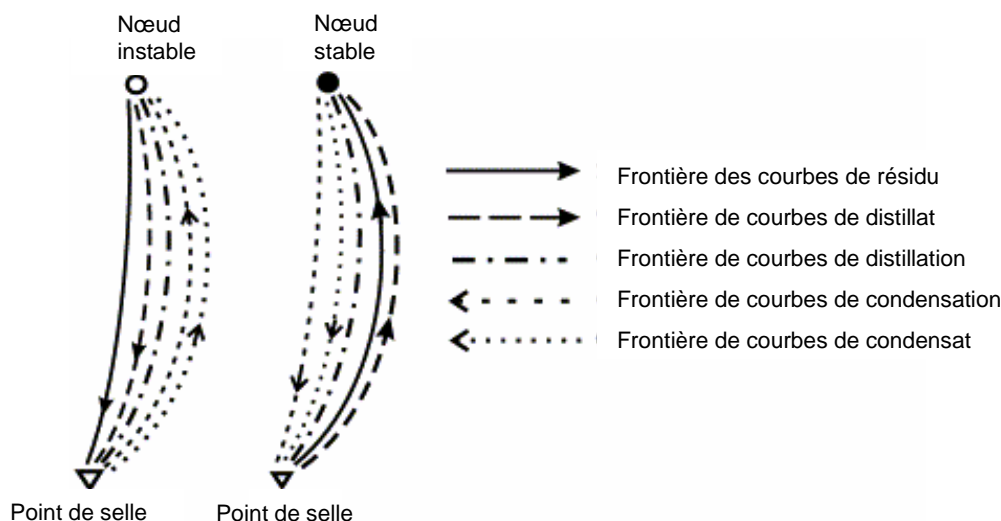


Figure 2-6. Position relative des frontières des différentes transformations simples d'équilibre de phases [Kiva *et al.*, 2003].

La totalité des études de procédés de distillation s'intéressent aux courbes de résidu qui traduisent l'évolution de la composition d'un liquide qui s'évapore suite à un apport de chaleur.

2.1.3. Outils graphiques pour la conception des procédés de distillation non réactive à reflux fini

La prise en considération d'un reflux fini modifie les conclusions d'une analyse de faisabilité basées sur les réseaux de courbes de résidu. La plus notable des différences est le franchissement des frontières de distillation par les profils de compositions dans la colonne à reflux fini, qui sont continus pour une colonne à garnissage et discrets pour une colonne à plateau, mais néanmoins improprement toujours appelé « courbe » opératoire.

La méthode de dimensionnement à partir des valeurs aux frontières ("Boundary Value Design Method") [Levy *et al.*, 1985] est parmi les méthodes les plus largement utilisées pour l'analyse des courbes opératoires à reflux fini.

La méthode de dimensionnement à partir des valeurs aux frontières consiste à déterminer les paramètres du procédé de distillation (nombre d'étages, taux de reflux, etc.), connaissant les spécifications de compositions et de débits de l'alimentation, du distillat et du résidu.

Pour développer cette approche, Levy *et al.*, (1985) formulent les mêmes hypothèses que pour la méthode de McCabe –Thiele :

- La colonne opère en régime permanent,
- La chaleur de vaporisation molaire est identique quel que soit le constituant considéré,

- Les chaleurs de mélange sont négligeables devant la chaleur de vaporisation,
- L'équilibre liquide - vapeur est atteint sur tous les plateaux (plateaux théoriques).

Les trois premières hypothèses permettent d'affirmer que les débits liquides et vapeur restent constants dans chaque section de la colonne. Il est ainsi possible de découpler les bilans matières du bilan énergie. Dans ce cas, tout comme dans le cas de l'approche de MacCabe-Thiele, seules les équations de bilans matière sont exploitées pour générer les profils de compositions au sein de la colonne.

Le principe de la méthode est le suivant : connaissant les compositions des produits désirés au distillat et au résidu, il s'agit d'effectuer des bilans « étage par étage » entre le haut de la colonne et un étage d'enrichissement pour le calcul du profil opératoire d'enrichissement d'une part, et le bas de colonne et un étage d'épuisement pour le calcul du profil opératoire d'épuisement d'autre part.

La figure 2-7(a) présente le schéma général d'un procédé de distillation possédant une section d'épuisement de $N_{\text{épuisement}}$ étages et d'enrichissement de $N_{\text{enrichissement}}$ étages. L'écriture des bilans étage par étage sur les enceintes de bilans décrites dans la figure 2-7(a) permet d'obtenir un profil d'enrichissement et un profil d'épuisement, dont l'allure varie en fonction du taux de reflux. Une séparation est faisable si ces deux profils se coupent. L'intersection ainsi obtenue correspond au plateau d'alimentation. Cela se produit pour un taux de reflux supérieur au reflux minimum correspondant à une intersection pour laquelle le point terminal de l'un des profils est situé juste sur celui de l'autre profil (figure 2-7(b)).

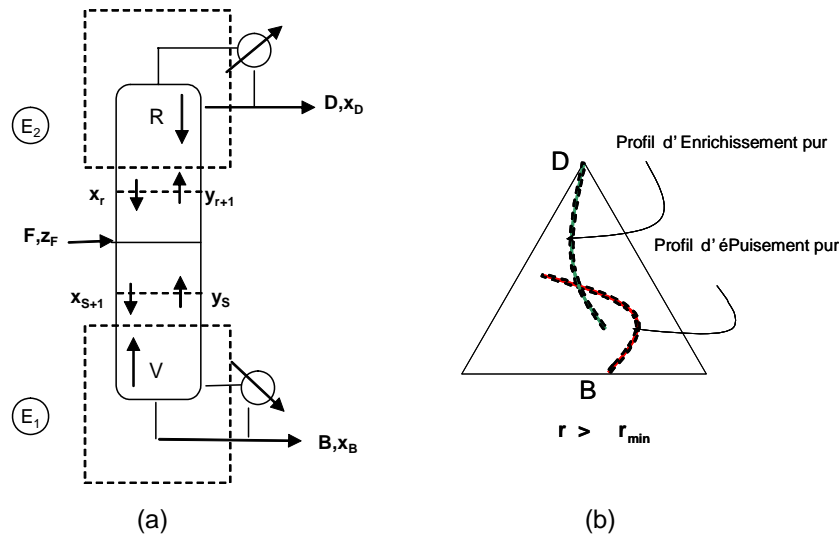


Figure 2-7. (a) Représentation schématique d'une colonne de distillation possédant deux sections d'épuisement et d'enrichissement pur et (b) Profils pour un système ternaire hypothétique au dessus du reflux minimum.

Dans la zone d'épuisement pur (enceinte de bilan E_1), le bilan matière s'écrit :

$$x_{i,s+1} = \frac{s}{s+1} \cdot y_{i,s} + \frac{1}{s+1} \cdot x_{i,B} \quad (s = 1, N_{\text{épuisement}} \text{ et } i=1, N_c) \quad [2-20]$$

où s est le taux de rebouillage au rebouilleur défini par :

$$s = \frac{V}{B} \quad [2-21]$$

Cette courbe opératoire concerne tous les plateaux situés sous le plateau d'alimentation.

Dans la zone d'enrichissement pur (enceinte de bilan E_2), le bilan matière s'écrit :

$$y_{i,r+1} = \frac{r}{r+1} \cdot x_{i,r} + \frac{1}{r+1} \cdot x_{i,D} \quad (r = 1, \dots, N_{\text{enrichissement}} \text{ et } i=1, \dots, N_c) \quad [2-22]$$

où r est le taux de reflux au condenseur variant entre 0 et l'infini, défini par :

$$r = \frac{R}{D} \quad [2-23]$$

2.1.4. Conclusion sur les outils graphiques de conception des procédés de distillation non réactive

L'analyse du réseau de courbes de résidu basée sur un modèle d'évaporation ouverte constitue un outil efficace et précieux dans l'analyse de faisabilité des procédés de distillation non réactive. La méthode de conception à partir des valeurs aux frontières est également largement utilisée pour la synthèse des procédés de distillation conventionnelle. Dans les sections suivantes, nous montrerons que ces différents outils ont été étendus aux systèmes réactifs par l'appui particulier d'un jeu de compositions réactives qui sera présenté plus loin.

2.2. Analyse thermodynamique des équilibres chimiques

Dans cette section, nous introduisons quelques concepts incontournables dans le cadre de l'analyse thermodynamique des systèmes réactifs. Nous présentons en premier la définition et la formulation générale d'un équilibre chimique et nous distinguons, d'une part, entre deux types de réactions : les réactions instantanément équilibrées et les réactions réversibles contrôlées par la cinétique et d'autre part entre deux phases de réaction : phase liquide et phase vapeur.

2.2.1. Expression générale d'un équilibre chimique

Considérons un mélange constitué de N_c espèces chimiques E_i à une température T et sous une pression P . Ce mélange est le siège de N_{re} réactions chimiques équilibrées :

$$\sum_{i=1}^{N_c} v_{i,j} \cdot E_i = 0 \quad j = 1, \dots, N_{re} \quad [2-24]$$

où $v_{i,j}$ est le coefficient stœchiométrique de l'espèce E_i dans la réaction j .

Par convention, $v_{i,j}$ est positif si i est un produit de la réaction et négatif s'il s'agit d'un réactif.

Si l'on met en œuvre une réaction définie par l'équation [2-24], en mettant en présence les divers constituants E_i en proportions quelconques, le système évolue. La variation dn_i du nombre de moles du constituant E_i par les réactions chimiques est définie par :

$$dn_i = \sum_{j=1}^{N_{re}} v_{i,j} \cdot d\xi_j \quad i=1, N_C \quad [2-25]$$

où ξ représente le degré d'avancement des réactions chimiques et dans le cas particulier d'une réaction chimique équilibrée, désigne plus précisément un degré de déplacement de l'équilibre chimique.

En intégrant l'équation [2-25] pour N_{re} réactions chimiques équilibrées, on en déduit l'expression suivante :

$$n_i = n_i^0 + \sum_{j=1}^{N_{re}} v_{i,j} \cdot \xi_j \quad i=1, N_C \quad [2-26]$$

où n_i : nombre de moles de chaque espèce i au cours de la réaction.

n_i^0 : nombre de moles initiales de l'espèce i présentes dans le système.

dn_i : variation totale du nombre de mole de l'espèce i due aux N_{re} réactions.

Donc, la fraction molaire z (liquide ou vapeur) de l'espèce i peut être calculée suivant l'expression :

$$z_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i^0 + \sum_{j=1}^{N_{re}} v_{i,j} \cdot \xi_j}{n^0 + \sum_{j=1}^{N_{re}} v_{ij} \cdot \xi_j} \quad i=1, N_C \quad [2-27]$$

où $v_{ij} = \sum_{i=1}^{N_C} v_{i,j}$ est la somme des coefficients stœchiométriques $v_{i,j}$ de la réaction j .

La différentielle de l'enthalpie libre de Gibbs du système à température et pression constantes s'exprime en fonction des potentiels chimiques μ et de la variation totale du nombre de moles de chaque espèce correspondant à des avancements des réactions ξ :

$$d(nG) = \sum_{i=1}^{N_C} \mu_i \cdot dn_i = \sum_{j=1}^{N_{re}} \left(\sum_{i=1}^{N_C} v_{i,j} \cdot \mu_i \right) \cdot d\xi_j \quad [2-28]$$

L'enthalpie libre de Gibbs G étant une fonction d'état, sa différentielle est une différentielle totale exacte. D'où :

$$\sum_{i=1}^{N_C} v_{i,j} \cdot \mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial \xi_j} \right]_{T,P} \quad j=1, N_{re} \quad [2-29]$$

La quantité $\sum_{i=1}^{N_c} \nu_{i,j} \cdot \mu_i$ représente ainsi la vitesse de variation de l'enthalpie libre de Gibbs G en fonction du degré d'avancement des réactions ξ_j .

L'équilibre chimique correspond au minimum de l'enthalpie libre. Il en résulte la condition de l'équilibre chimique :

$$\sum_{i=1}^{N_c} \nu_{i,j} \cdot \mu_i = 0 \quad j=1, N_{re} \quad [2-30]$$

En substituant dans [2-30] l'expression du potentiel chimique μ_i de l'espèce i en solution (équation [2-2]), la condition d'équilibre chimique devient :

$$\sum_{i=1}^{N_c} \nu_{i,j} \cdot (\mu_i^{\circ}(T) + RT \ln a_i) = \sum_{i=1}^{N_c} \nu_{i,j} \cdot \mu_i^{\circ}(T) + RT \sum_{i=1}^{N_c} (\ln a_i)^{\nu_{i,j}} = 0 \quad j=1, N_{re} \quad [2-31]$$

On obtient alors l'expression générale de l'équilibre chimique faisant apparaître la constante K_r de l'équilibre chimique qui n'est fonction que de la température :

$$K_{rj}(T) = \prod_{i=1}^{N_c} (a_i)^{\nu_{i,j}} = \exp \left(\frac{-\Delta G_j^{\circ}(T)}{RT} \right) \quad j=1, N_{re} \quad [2-32]$$

Le terme $\Delta G_j^{\circ}(T) = \sum_{i=1}^{N_c} \nu_{i,j} \cdot \mu_i^{\circ}(T)$ représente le changement de l'enthalpie libre de Gibbs à l'état standard dû à la réaction.

En adéquation avec l'équation [2-32], on voit qu'une constante d'équilibre nulle correspond à une réaction inverse totale, i.e. les activités des produits et donc leurs fractions molaires sont nulles. Cela se produit lorsque $\Delta G_j^{\circ} \rightarrow +\infty$, i.e. pour les réactions très endothermiques.

De même, la réaction directe est totale (activités des réactifs et leurs fractions molaires nulles) lorsque $\Delta G_j^{\circ} \rightarrow -\infty$, i.e. pour les réactions très exothermiques.

La figure 2-7 illustre l'allure des courbes d'équilibre chimique pour un mélange liquide idéal réactif entre ces deux cas extrêmes.

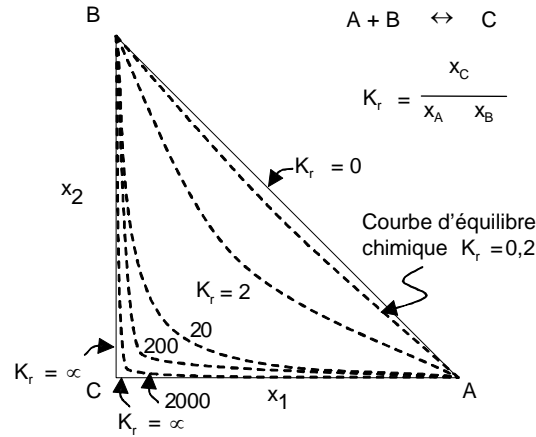


Figure 2-8. Allure des courbes d'équilibre chimique en fonction de la valeur de la constante d'équilibre chimique (adapté d'après Doherty et Malone, 2001).

2.2.2. Equilibre chimique en phase vapeur

Pour les réactions chimiques en phase vapeur, l'état standard est le constituant pur i à l'état de gaz parfait et à la pression de 1 bar (1atm).

L'activité a_i d'un gaz s'écrit alors :

$$a_i^V = \frac{f_i^V}{P_{\text{atm}}} \quad i=1, N_C \quad [2-5]$$

L'équation de l'équilibre chimique [2-32] devient alors en phase vapeur K_r^V :

$$K_{r,j}^V(T) = \prod_{i=1}^{N_C} [f_i^V(T, P, y)]^{v_{i,j}} \quad j=1, N_{re} \quad [2-33]$$

En remplace la fugacité vapeur par son expression (équation [2-6]) :

$$f_i^V(T, P, \bar{y}) = \phi_i^V(T, P, \bar{y}) \cdot y_i \cdot P \quad i=1, N_C \quad [2-6]$$

on obtient l'expression de l'équilibre chimique de la réaction j incluant la pression et la composition.

$$K_{r,j}^V(T) \cdot P^{-v_{ij}} = \prod_{i=1}^{N_C} [y_i \cdot \phi_i^V(T, P, y)]^{v_{i,j}} \quad j=1, N_{re} \quad [2-34]$$

Si la phase gaz se comporte comme un gaz parfait, les coefficients de fugacité ϕ^V sont égaux à l'unité et l'équation [2-34] devient :

$$K_{r,j}^V(T) \cdot P^{-v_{ij}} = \prod_{i=1}^{N_C} y_i^{v_{i,j}} \quad j=1, N_{re} \quad [2-35]$$

Cette équation montre qu'une augmentation de K_r^V à pression constante entraîne une augmentation du produit $\prod_{i=1}^{N_c} y_i^{v_{i,j}}$, impliquant que la réaction se dirige vers la droite c'est à dire dans le sens de la fabrication des produits.

La même conséquence (respectivement l'inverse) a lieu si la somme v_t des coefficients stœchiométriques des réactions est négative (respectivement positive) et qu'on augmente la pression en maintenant la température constante.

2.2.3. Equilibre chimique en phase liquide

Rappelons que les expressions de l'activité d'un liquide et de sa fugacité sont données par :

$$a_i^L = \frac{f_i^L}{f_i^{0L}(T, P=1)} \quad i=1, N_c \quad [2-7]$$

$$f_i^L(T, P, \mathbf{x}) = \gamma_i(T, \mathbf{x}) \cdot x_i \cdot f_i^{0L}(T, P) \quad i=1, N_c \quad [2-8]$$

A l'exception des systèmes à haute pression, le rapport $\frac{f_i^{0L}(T, P)}{f_i^{0L}(T, P=1)}$ est souvent égal à l'unité et on écrit l'expression de la constante d'équilibre chimique j en phase liquide K_{rj}^L :

$$K_{rj}^L(T) = \prod_{i=1}^{N_c} [x_i \cdot \gamma_i(T, \mathbf{x})]^{v_{i,j}} \quad j=1, N_{re} \quad [2-36]$$

Ainsi, l'influence de la pression sur les équilibres en phase liquide est généralement négligée.

Si le mélange est une solution idéale, les coefficients d'activité γ sont égaux à l'unité.

Cette équation montre qu'une augmentation de K_r^L entraîne une augmentation du terme $\prod_{i=1}^{N_c} [x_i \cdot \gamma_i(T, \mathbf{x})]^{v_{i,j}}$, ceci implique que la réaction se dirige vers la droite c'est-à-dire dans le sens de la fabrication des produits.

2.2.4. Effet de la température sur la constante d'équilibre chimique

D'après l'équation [2-32], la constante K_r de l'équilibre chimique n'est fonction que de la température et dépend de la variation d'enthalpie libre standard de la réaction ΔG^\emptyset .

Or d'après la relation de Gibbs Helmholtz :

$$\frac{d(\Delta G_j^\emptyset / RT)}{dT} = \frac{-\Delta H_j^\emptyset(T)}{RT^2} \quad j=1, N_{re} \quad [2-37]$$

où ΔH_j° est la variation de l'enthalpie standard de la réaction j

Exploitant l'équation [2-32], on en déduit l'influence de la température sur la constante de l'équilibre chimique :

$$\frac{d \ln K_{rj}}{dT} = \frac{\Delta H_j^\circ(T)}{RT^2} \quad j=1, N_{re} \quad [2-38]$$

ΔH_j° est négative si la réaction j est exothermique et positive si la réaction est endothermique. A pression constante, une augmentation de la température est favorable aux réactions endothermiques alors qu'une diminution est favorable aux réactions exothermiques.

Par ailleurs, ΔH° et ΔG° étant généralement de même signe et du même ordre de grandeur, on déduit de l'équation [2-32] que la constante d'équilibre chimique est supérieure à l'unité pour les réactions exothermiques et inférieure à l'unité pour les réactions endothermiques.

La chaleur de réaction peut être calculée par la combinaison des enthalpies standards de formation des produits et des réactifs et de la différence en capacités calorifiques molaires entre les produits et les réactifs. En l'absence de données expérimentales, des procédures basées sur la prédiction des effets liés aux différences de structures chimiques entre les produits et les réactifs sont utilisées [Smith, 1981].

Les valeurs de la constante d'équilibre chimique trouvées dans la littérature à une température donnée, mesurées ou extrapolées à partir des relations [2-32] ou [2-38], varient fortement d'une référence à l'autre. Cette incertitude fréquemment constatée incite à la prudence quant à la précision des résultats des méthodes de dimensionnement des unités de distillation réactive évoquées dans le chapitre suivant.

2.2.5. Equilibre chimique en fonction de l'avancement de la réaction

L'insertion de l'expression de la fraction molaire en fonction de l'avancement des réactions ξ dans les expressions des constantes d'équilibre chimique en phase vapeur [2.34] ou liquide [2.36] permet d'obtenir l'expression :

$$K_{rj}(T) = \gamma \phi_j^\Phi(z, T, P) \cdot \prod_{i=1}^{N_c} \left(\frac{z_i^0 + \sum_{j=1}^{N_{re}} \nu_{i,j} \cdot \frac{\xi_j}{n^0}}{1 + \sum_{j=1}^{N_{re}} \nu_{t,j} \cdot \frac{\xi_j}{n^0}} \right)^{\nu_{i,j}} \quad j=1, N_{re} \quad [2-39]$$

où $\gamma \phi_j^\Phi(z, T, P)$ rassemble entre autre les contributions dues à la non idéalité de la solution et s'exprime différemment selon que la phase de réaction est vapeur ou liquide respectivement :

$$\gamma \phi_j^V(z, T, P) = \prod_{i=1}^{N_c} [P \cdot \phi_i^V(T, P, \bar{y})]^{\nu_{i,j}} \quad j=1, N_{re} \quad [2-40]$$

$$\gamma \phi_j^L(\mathbf{z}, T, P) = \prod_{i=1}^{N_c} [\gamma_i(T, \mathbf{x}) \cdot \frac{f_i^{0L}(T, P)}{f_i^{0L}(T, P=1)}]^{v_{i,j}} \quad j=1, N_{re} \quad [2-41]$$

$\frac{\xi_j}{n^0}$ représente l'avancement de la réaction j par unité molaire initiale du système et traduit le degré de déplacement de l'équilibre chimique. Celui-ci est donc parfaitement déterminé à partir des seules variables intensives du système : la pression, les compositions et la température.

2.2.6. Réaction réversibles contrôlée par la cinétique

Si la réaction est supposée instantanément équilibrée, l'équilibre chimique est atteint instantanément dans le système et est défini implicitement par la relation d'équilibre chimique comme nous l'avons vu précédemment. Le degré d'avancement de la réaction chimique est alors déterminé par les variables intensives du système, pression, composition et température et ne dépend pas du temps de séjour dans le système.

Par contre, si la réaction est supposée réversible et contrôlée par la cinétique, alors la relation d'équilibre chimique n'est pas nécessairement vérifiée et le degré d'avancement de la réaction chimique est calculé à partir de la constante cinétique de la réaction et de la rétention molaire dans le système réactif.

$$\frac{d\xi_j}{dt} = r_j(\mathbf{x}, T, P) \cdot U = k_j(T) \cdot \left[\prod_{R=1}^{N_R} a_R^{o_{Rj}} - \frac{1}{K_{eq,j}(T)} \prod_{P=1}^{N_P} a_P^{o_{Pj}} \right] \cdot U \quad j=1, N_{re} \quad [2-42]$$

où les exposants o_{Rj} et o_{Pj} , sont l'ordre dans la réaction j respectivement des réactifs et des produits.

$k_j(T)$ est la constante cinétique de la réaction directe et peut s'exprimer selon la loi d'Arrhénius :

$$k_j(T) = k_j^0 \cdot \exp\left(\frac{-E_j^{act}}{RT}\right) \quad j=1, N_{re} \quad [2-43]$$

où :

k^0 est le terme pré-exponentiel, qui peut dépendre de plusieurs facteurs, notamment de la quantité de catalyseur dans le cas des réactions catalytiques.

E_j^{act} est l'énergie d'activation de la réaction j .

R est la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

Comme toute réaction à cinétique contrôlée, son avancement dépend des paramètres opératoires, notamment du temps de séjour des réactifs dans le réacteur. Nous verrons plus loin qu'il est commode d'introduire le nombre adimensionnel de Damköhler.

Dans la section suivante, les principales notions et concepts pour l'analyse des équilibres chimique et entre phases seront présentés.

2.3. Concepts et notions pour l'analyse des équilibres chimiques et entre phases

Après avoir décrit le modèle de distillation simple, nous introduisons le nouveau jeu de variables de compositions réactives. Cela permet de définir la notion d'azéotropes dans le cas des systèmes réactifs et de discuter de leur importance dans la conception des unités de distillation réactive.

Puis, nous présentons les outils graphiques largement utilisés pour la conception des procédés de distillation réactive à reflux infini et à reflux fini en faisant l'analogie entre les systèmes réactifs et les systèmes non réactifs.

2.3.1. Règle des phases et diagramme de phases réactif

Considérons un système à l'équilibre liquide - vapeur, constitué de N_C constituants et siège de N_{re} réactions chimiques instantanément équilibrées. Selon la règle de phases de Gibbs, le nombre de degrés de liberté f de ce système est réduit, par rapport à un système non réactif, par le nombre de réactions équilibrées indépendantes :

$$f = N_C + 2 - N_P - N_{re} \quad [2-44]$$

Où N_P est le nombre de phase en présence.

A température ou pression fixée, la degrés de liberté du système s'exprime comme suit :

$$f = N_C - N_{re} - 1 \quad [2-45]$$

Les diagrammes de phases réactifs présentent des différences notables par rapport aux diagrammes non réactifs présentés au début de ce chapitre (figure 2-1). En effet, la réaction chimique réduit l'espace de compositions accessible par le système appelé l'hypersurface ECP.

La forme de cet espace dépend de plusieurs paramètres : le nombre de constituants, nombre de réactions, présence d'inertes, etc.). Ainsi, cet espace est réduit en un point (figure 2-9(a)) ($f=0$), se présente sous forme d'une droite ou d'une courbe (figure 2-9 (b-c)) ($f=1$) ou d'une surface (figure 2-9 (d-e)) ($f=2$).

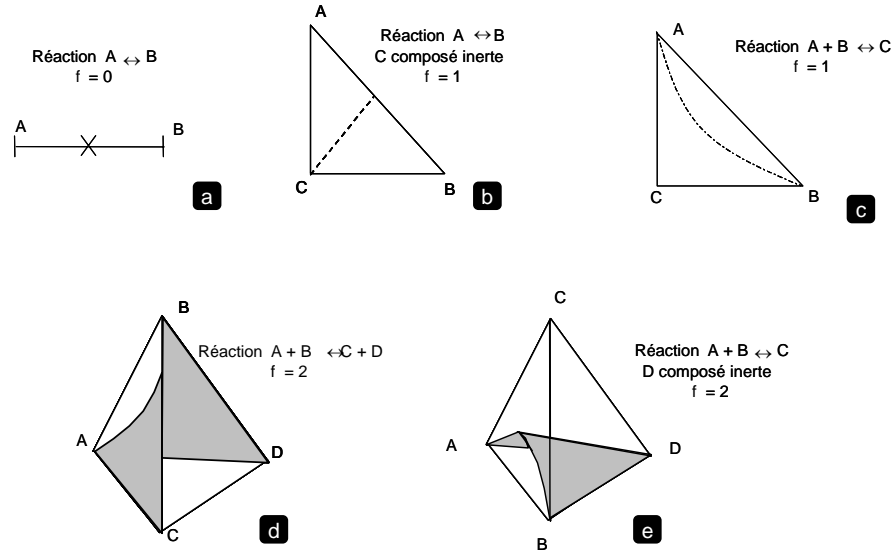


Figure 2-9. Différentes formes d'hypersurfaces ECP liquides isobare ou isotherme.

2.3.2. Modèle de distillation réactive simple et nombre de Damköhler

La figure 2-10 décrit l'équivalent réactif d'une distillation de Rayleigh (unité d'évaporation ouverte, figure 2-2) siège d'une seule réaction équilibrée pouvant être contrôlée par la cinétique en phase liquide.

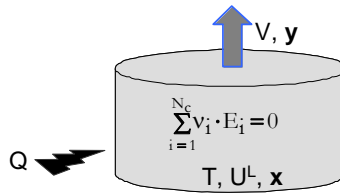


Figure 2-10. Unité de distillation réactive simple.

De la même façon que pour la distillation de Rayleigh, l'écriture du bilan matière global et des bilans matières partiels permet d'établir l'équation d'une courbe de résidu réactif [Doherty et Malone, 2001] :

$$\frac{dx_i}{d\tau} = x_i - y_i + D_a^L \cdot (v_{i,j} - x_i \cdot v_t) \Xi \quad i=1, N_c \quad [2-46]$$

$\Xi = \frac{r_v}{r_{v,ref}}$ est la vitesse de réaction adimensionnelle égale au rapport de la vitesse de réaction r sur une vitesse de réaction de référence r_{ref} .

D_a^L est le nombre adimensionnel de Damköhler. Il représente le rapport entre le temps de séjour (égal au rapport de la rétention molaire liquide U^L sur le débit molaire V) et le temps caractéristique de la réaction chimique et s'exprime comme suit :

$$D_a^L = \frac{t_{séjour}}{t_{réaction}} = \frac{U^L / V}{1 / r_{v,ref}} \quad j=1, N_{rc} \quad [2-47]$$

Dans l'équation [2-46], la différence $\mathbf{x} - \mathbf{y}$ étant toujours comprise entre 0 et 1, le choix d'une vitesse de référence devient crucial et permettra de donner ou pas de l'importance au terme de D_a^L notamment au valeurs limites de celui-ci ($D_a^L \rightarrow 0$ et $D_a^L \rightarrow \infty$). Généralement, on choisit r_{ref} avec une constante cinétique k_{ref} ($T=T_{ref}$) ou bien $r_{v,ref} = k_{ref}$ ($T=T_{ref}$). avec T_{ref} par exemple la température d'ébullition du constituant le plus volatil du système. Dans le cas où la vitesse de réaction varie fortement avec la température, la vitesse de référence r_{ref} est déterminée avec une constante cinétique égale à :

$$k_{ref} = k(T_{bulle, min}) \cdot \exp\left[\frac{E_{act}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{bulle, min}} - \frac{1}{T_{bulle, max}}\right)\right], \text{ avec } T_{bulle, min} \text{ et } T_{bulle, max} \text{ sont les températures de}$$

bulle minimale et maximale du système respectivement. Une discussion critique relative au choix de la vitesse de réaction de référence est proposée dans la littérature [Doherty et Malone, 2001].

2.3.3. Réseau de courbes de résidu réactif

Les solutions de l'équation [2-46] dépendent de la valeur de D_a^L et donc de la connaissance de la rétention liquide U^L et du débit de vapeur V . Ceux-ci varient au cours du temps ou bien le long d'une colonne de distillation, de même que r_{ref} peut changer selon la température et/ou la masse de catalyseur. A de rares exceptions [Venimadhavan *et al.*, 1994], on considère cependant que D_a^L est constant.

Une courbe de résidu réactif (équation [2-46]) décrit l'évolution de la composition de la phase liquide dans une unité de distillation réactive simple. Comme les courbes de résidu non réactif, elles joignent les points singuliers qui satisfont la relation (exprimée pour une seule réaction):

$$\frac{y_i - x_i}{v_t x_i - v_i} = \frac{y_j - x_j}{v_t x_j - v_j} = -D_a \cdot \Xi \quad i \text{ et } j = 1, \dots, N_C - 1 ; i \neq j \quad [2-48]$$

Doherty et Malone (2001) analyse l'influence de la valeur de D_a sur l'allure des courbes de résidu réactif décrites par l'équation [2-46] dans le cas d'un système ternaire siège d'une réaction équilibrée en phase liquide :

- lorsque $D_a \rightarrow 0$ (figure 2-11(a)) , l'équation [2-46] est équivalente à celle d'une courbe de résidu non réactif (équation [2-16]).
- lorsque D_a est faible (<1) à modéré (≈ 1) (figure 2-11(b)), les courbes de résidu réactif s'incurvent et se dirigent éventuellement vers un point singulier stable qui entre à l'intérieur de l'espace des compositions.
- lorsque $D_a \gg 1$ (figure 2-11(c-d)), l'influence de la force motrice $\mathbf{x} - \mathbf{y}$ devient négligeable et les courbes de résidu réactives sont quasiment des droites dans une première partie, avant d'approcher la courbe d'équilibre chimique où se trouve alors le nœud stable.

- lorsque $D_a \rightarrow \infty$, on se trouve dans le cas d'une réaction instantanément équilibrée. Dans ce cas, le réseau de courbes de résidu réactif du système est représenté par une seule courbe confondue avec la courbe d'équilibre chimique et entre phases (ECP) du système .

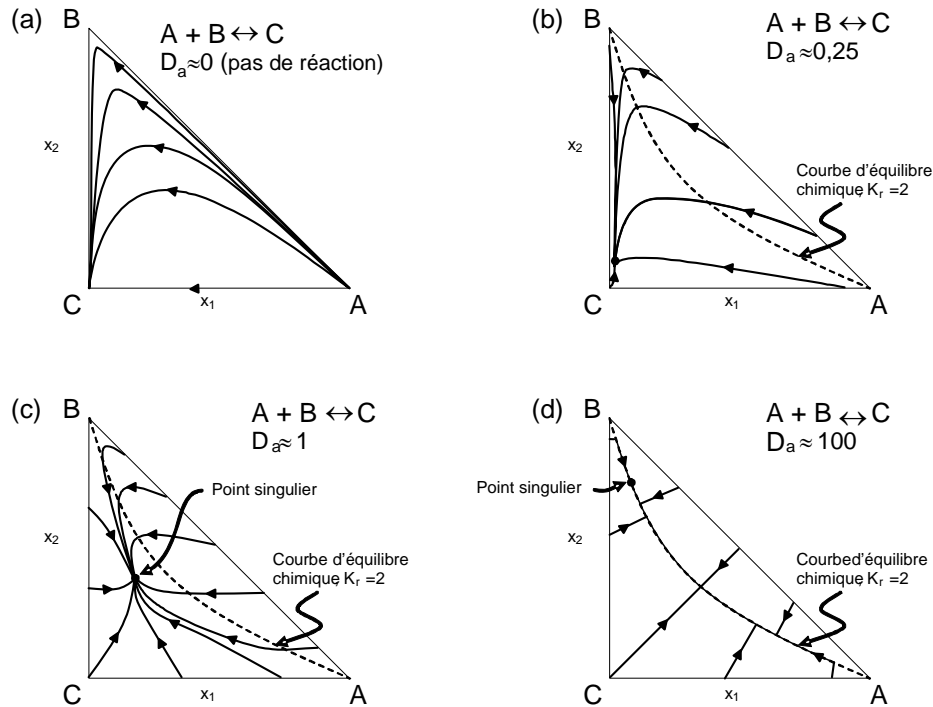


Figure 2-11. Allure des courbes de résidu réactif en fonction du nombre de Damköhler : (a) pas de réaction, $D_a \rightarrow 0$, (b) réaction lente, $D_a \rightarrow 0,25$, (c) vitesse de réaction intermédiaire, $D_a \approx 1$, (d) réaction très rapide, $D_a \approx 100$ (approche de l'équilibre chimique) (adapté d'après Doherty et Malone, 2001).

2.3.4. Jeu de compositions réactives

Un nouveau jeu de compositions réactives [Barbosa et Doherty, 1987a] a été exploité dans le cas des procédés de distillation réactive mettant en œuvre des systèmes réactifs, siège de réactions instantanément équilibrées.

L'application de la règle des phases évoquée auparavant montre que $N_C - N_{re}$ variables restent à fixer pour saturer le degré de liberté de ce système. Basés sur cette observation, Barbosa et Doherty (1987a) ont introduit un nouveau jeu de variables de compositions dit « compositions réactives » qui assure une réduction de la dimension du problème en s'exprimant en fonction des compositions de N_{re} constituants pris comme constituants de référence. Les règles de choix des constituants de référence sont dans [Ung et Doherty, 1995].

On définit ainsi $N_C - N_{re}$ nouvelles compositions réactives :

$$X_i = \frac{x_i - \bar{v}_i^T \cdot \Phi_{(r)}^{-1} \cdot x_{(r)}}{1 - \bar{v}_t^T \cdot \Phi_{(r)}^{-1} \cdot x_{(r)}} \quad i = 1, \dots, N_C - N_{re} \quad \text{Pour la phase liquide} \quad [2-49]$$

$$Y_i = \frac{y_i - \bar{v}_i^T \cdot \Phi_{(t)}^{-1} \cdot y_{(t)}}{1 - \bar{v}_t^T \cdot \Phi_{(t)}^{-1} \cdot y_{(t)}} \quad i = 1, \dots, N_c - N_{re} \quad \text{Pour la phase vapeur} \quad [2-50]$$

avec \bar{v}_i^T transposée du vecteur des coefficients stœchiométriques du constituant i dans les N_{re} réactions

$$\bar{v}^T = (v_{i,1}, v_{i,2}, \dots, v_{i,N_{re}})$$

\bar{v}_t^T transposée du vecteur des sommes des coefficients stœchiométriques des N_{re} réactions

$$\bar{v}_t^T = \left(\sum_{i=1}^{N_c} v_{i,1}, \sum_{i=1}^{N_c} v_{i,2}, \dots, \sum_{i=1}^{N_c} v_{i,N_{re}} \right)$$

$\Phi_{(t)}$ matrice des coefficients stœchiométriques de N_{re} constituants de référence dans les N_{re} réactions chimiques.

$$\Phi_{(r)} = \begin{pmatrix} v_{(N_c - N_{re} + 1),1} & \dots & v_{(N_c - N_{re} + 1),N_{re}} \\ \dots & v_{i,r} & \dots \\ v_{N_c,1} & \dots & v_{N_c,N_{re}} \end{pmatrix}$$

$x_{(t)}, y_{(t)}$ vecteur des fractions molaires liquide et vapeur des N_{re} constituants de référence.

Ces variables de compositions réactives désignent les variables de fractions molaires transformées tenant compte de l'avancement de la réaction chimique.

Pour une composition réactive donnée \mathbf{X} (respectivement \mathbf{Y}), il existe plusieurs compositions réelles \mathbf{x} (respectivement \mathbf{y}). Chacune de ces compositions \mathbf{x} (respectivement \mathbf{y}) correspond à un degré d'avancement donné de la réaction chimique, mais une seule correspond au degré d'avancement du système à l'équilibre chimique vérifiant alors l'équilibre chimique (équation [2-32]).

L'utilisation des compositions réactives permet de transformer l'équation d'une courbe de résidu (équation [2-46]) dans la cas d'une réaction instantanément équilibrée en l'équation différentielle simple suivante (pour plus détails voir [Barbosa et Doherty, 1987a]) :

$$\frac{dX_i}{d\tau^v} = X_i - Y_i \quad i=1, \dots, N_c; i \neq k \quad (k : \text{constituant de référence}) \quad [2-51]$$

Et celle d'un point singulier réactif à l'équilibre chimique (équation [2-49]) en la relation suivante :

$$X_i = Y_i \quad i=1, \dots, N_c; i \neq k \quad (k : \text{constituant de référence}), \quad [2-52]$$

L'azéotrope réactif est alors défini par l'égalité des compositions réactives entre les deux phases liquide et vapeur à l'équilibre chimique.

Ces deux dernières relations sont en tout point analogues à la définition d'un azéotrope et d'une courbe de résidu pour un système non réactif. Elles montrent l'intérêt de l'utilisation des compositions réactives

puisque dès lors on peut utiliser avec X et Y toutes les propriétés des courbes de résidu non réactif évoquées auparavant.

Le jeu de compositions réactives présente donc plusieurs avantages [Barbosa et Doherty 1987a] :

- dans le cas d'un système à deux degrés de liberté (ex. 4 constituants et 1 réaction ; 5 constituants et 2 réactions), il permet une visualisation graphique dans un plan (diagramme triangulaire, rectangulaire ou polyèdre).
- il permet de décrire la distillation réactive par le même système d'équations que pour la distillation conventionnelle en convertissant les compositions réelles liquides x et vapeur y en compositions réactives X et Y. Cette transformation élimine le terme de réaction dans l'équation de bilan.
- toutes les règles de conception des unités de distillation non réactive s'appliquent avec le jeu de compositions réactives pour les systèmes en équilibre chimique. Cet aspect d'analogie sera présenté dans la section 2.3.6 de ce chapitre.

La figure 2-12 illustre l'exploitation du réseau de courbes de résidu réactif dans le cas d'un système siège d'une réaction instantanément équilibrée en phase liquide de type $\nu_1 R_1 + \nu_2 R_2 \leftrightarrow \nu_3 P_1 + \nu_4 P_2$.

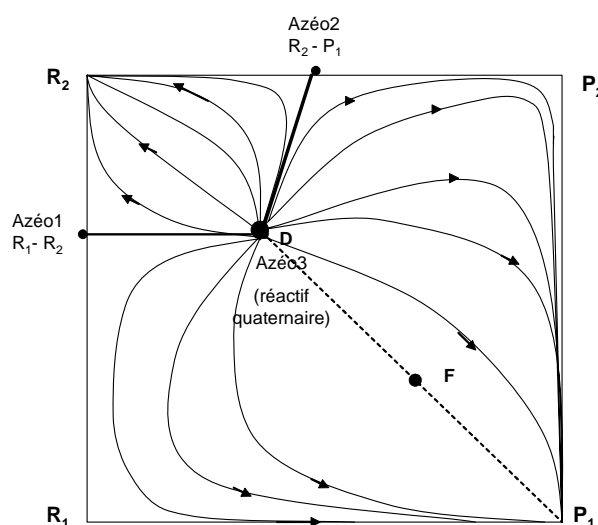


Figure 2-12. Réseau de courbes de résidu réactif du système $\nu_1 R_1 + \nu_2 R_2 \leftrightarrow \nu_3 P_1 + \nu_4 P_2$ (compositions réactives).

Ce diagramme est représenté dans le domaine de compositions réactives de forme quaternaire. Tous les points situés à l'intérieur de l'espace de compositions font référence à des systèmes à l'équilibre chimique et entre phases.

L'analyse des courbes de résidu réactif présente deux azéotropes binaires notés Azéo1 et Azéo2 ; Ces deux azéotropes sont des points de selle et génèrent deux frontières de distillation. L'azéotrope réactif quaternaire noté Azéo3 se comporte comme un nœud instable dans le système.

2.3.5. Notion d'azéotropes dans les systèmes réactifs

Le phénomène d'azéotropie a été largement étudié en génie des procédés parce qu'il influence de manière significative la faisabilité des procédés de séparation en provoquant des points de pincement sur les profils de compositions dans la colonne, empêchant de fait de séparer totalement en constituants purs un mélange initial. Dans les systèmes non réactifs, un azéotrope est le fruit de la non idéalité des interactions au sein du système et ne peut pas apparaître dans le cas d'un mélange idéal (figure 2-1(a)).

Un azéotrope réactif est le fruit de la compensation du changement de compositions dû à l'équilibre liquide – vapeur par le changement de compositions dû à la réaction chimique.

Les azéotropes réactifs sont définis par l'équation [2-48]. Dans cette équation, le terme de droite $-D_a \cdot \Xi$ montre donc qu'il est possible, dans le cas d'une réaction contrôlée par la cinétique, d'inhiber cet azéotrope en agissant sur les paramètres du procédé comme la rétention par exemple [Rév, 1994]. On parle alors d'azéotrope réactif 'cinétique'. Dans le cas de réactions instantanément équilibrées, l'azéotrope réactif ne dépend pas des conditions offertes à la réaction et sera donc impossible à éviter et sa définition est celle de l'équation [2-52].

Une revue bibliographique détaillée de la notion d'azéotropie réactive est présentée par Théry (2002).

Reprenant l'analyse de Doherty et Malone (2001) sur l'influence du nombre de Damköhler, nous pouvons préciser quels sont les points singuliers des différents diagrammes de la figure 2-11 aux valeurs limites de D_a :

- lorsque $D_a \rightarrow 0$, comme pour le cas des systèmes non réactifs, les points singuliers sont les corps purs et les azéotropes non réactifs (physiques) et sont définis par l'égalité des fractions molaires des constituants i dans la phase liquide et vapeur (équation [2-14]).
- lorsque $D_a \rightarrow \infty$, on se trouve dans le cas d'une réaction instantanément équilibrée. Les points singuliers sont définis par la relation $\mathbf{X} = \mathbf{Y}$ en composition réactive (équation [2-53]) et sont soit des corps purs, soit situés sur la courbe d'équilibre chimique (la courbe en pointillés sur la figure 2-11).

La combinaison des équilibres chimique et de la réaction chimique peut faire disparaître des azéotropes non réactifs notamment ceux qui concernent des constituants qui réagissent entre eux, dans ce cas, ils peuvent disparaître systématiquement par la réaction (ex. méthanol + isobutène \leftrightarrow MTBE fait disparaître les deux azéotropes binaires non réactifs méthanol – isobutène et méthanol – MTBE). D'autre part, des azéotropes non réactifs dont les constituants ne réagissent pas entre eux peuvent survivre à la réaction (ex. la réaction : acide acétique + méthanol \leftrightarrow méthyle acétate + eau, laisse persister l'azéotrope binaire méthanol – méthyle acétate). La disparition d'un azéotrope non réactif pour la raison que les constituants concernés sont impliqués dans des réactions se traduit parfois par l'apparition d'un ou plusieurs pseudo azéotropes réactifs qui dépendent alors fortement de la valeur de la constante d'équilibre chimique.

Qualifiés de « pseudo », ils ne satisfont pas stricto-sensu les définitions des azéotropes réactifs (équations [2-48] pour les réactions contrôlées par la cinétique ; équation [2-52] pour les réactions instantanément équilibrées). Ces points sont néanmoins qualifiés d'« azéotrope » parce qu'ils provoquent l'apparition de pincements sévères dans les profils de compositions au sein de la colonne de distillation qui sont en pratique impossibles à dépasser. Néanmoins, leur existence peut être remise en cause en changeant la pression ou bien en changeant la valeur de la constante d'équilibre chimique. L'exemple du MTBE (voir Ung et Doherty, 1995 ; Doherty et Malone, 2001 ; Thery, 2002 pour plus de détail) illustre ce phénomène.

Au voisinage de ces pseudo azéotropes réactifs, les courbes de résidus réactifs se comportent de la même manière que s'il s'agissait de points singuliers : un pseudo azéotrope de température de bulle intermédiaire aura tendance à attirer vers lui les courbes de résidu voisines qui ne s'y arrêtent pas ; un pseudo azéotrope de température de bulle minimale aura tendance à repousser de lui toutes les courbes de résidu sans qu'elles en partent ; inversement pour un pseudo azéotrope à température de bulle maximale.

2.3.6. Calcul de l'équilibre chimique et entre phases

Dans le cas des systèmes réactifs, l'équilibre chimique réduit l'espace de compositions liquides et vapeurs accessibles par le système (section 2.3.1) ; les fractions molaires de certains constituants ne peuvent pas atteindre toutes les valeurs possibles entre 0 et 1. Pour s'affranchir de ce problème, Ung et Doherty (1995) exploitent le jeu de compositions réactives. Ces variables peuvent atteindre toutes les valeurs possibles entre 0 et 1. Tous les calculs réalisés en fixant $N_c - N_{re}$ variables de compositions réactives conduiront donc nécessairement à une solution viable.

Les équations descriptives d'un système à l'équilibre thermodynamique à pression fixée, composé de N_c constituants et soumis à N_{re} réactions équilibrées peuvent être exprimées comme suit :

- Equilibre chimique :

- phase vapeur :

$$mK_{rj}^V(T) \cdot P^{-v_{rj}} = \prod_{i=1}^{N_c} [y_i \cdot \phi_i^V(T, P, y)]^{v_{i,j}} \quad j=1, N_{re} \quad [2-34]$$

- phase liquide :

$$mK_{rj}^L(T) = \prod_{i=1}^{N_c} [x_i \cdot \gamma_i(T, x)]^{v_{i,j}} \quad j=1, N_{re} \quad [2-36]$$

- Equilibre liquide – vapeur :

$$y_i = K_i(T, P, x, y) \cdot x_i \quad i=1, N_c \quad [2-10]$$

- Définition des compositions réactives :

$$X_i = \frac{x_i - \bar{v}_i^T \cdot \Phi_{(t)}^{-1} \cdot x_{(t)}}{1 - \bar{v}_t^T \cdot \Phi_{(t)}^{-1} \cdot x_{(t)}} \quad i = 1, N_c - N_{re} \quad [2-50]$$

$$Y_i = \frac{y_i - \bar{v}_i^T \cdot \Phi_{(t)}^{-1} \cdot y_{(t)}}{1 - \bar{v}_t^T \cdot \Phi_{(t)}^{-1} \cdot y_{(t)}} \quad i = 1, N_c - N_{re} \quad [2-51]$$

- Sommation des \mathbf{x} :

$$\sum_{i=1}^{N_c} x_i = 1 \quad 1 \quad [2-53]$$

- Sommation des \mathbf{y} :

$$\sum_{i=1}^{N_c} y_i = 1 \quad 1 \quad [2-54]$$

Ce système comporte $4N_c - 2N_{re} + 2$ variables (\mathbf{X} , \mathbf{Y} , \mathbf{x} , \mathbf{y} , P , T) et $3N_c - N_{re} + 2$ équations. Nous vérifions ainsi qu'il est effectivement nécessaire de fixer $N_c - N_{re}$ variables intensives pour pouvoir résoudre le problème.

2.3.7. Outils graphiques pour la conception des procédés de distillation réactive – analogie avec le cas des systèmes non réactifs

2.3.7.1. Analyse à reflux infini : analyse du réseau de courbes de résidu réactif

La plus connue des méthodes graphiques, l'analyse du réseau de courbes de résidu, basée sur un modèle simple de Rayleigh a été largement évoquée par le groupe de Doherty à partir de 1977 pour la distillation non réactive, puis à partir de 1987 pour la distillation réactive applicable aux systèmes réactifs en phase liquide sous l'équilibre chimique instantané. Cette méthode permet d'identifier les caractéristiques topologiques du système réactif (azéotropes réactifs ou non, frontières de distillation, stabilité des points singuliers). Les courbes de résidu réactif étant une bonne approximation du profil de composition liquide dans une colonne de distillation à garnissage à reflux infini, elle constitue un outil très efficace pour l'analyse de faisabilité des procédés de distillation entièrement réactive.

Dans la section 2.3.2, le modèle de distillation simple général intégrant le nombre D_a pour tenir compte des réactions contrôlée par la cinétique a été présenté suivi d'une discussion sur l'influence du nombre de D_a , notamment aux valeurs limites de celui-ci. Enfin, l'introduction du jeu de compositions réactives [Barbosa et Doherty, 1987a] dans le cas de réactions instantanément équilibrées et la représentation des courbes de résidu réactif dans le domaine de compositions réactives a permis d'utiliser l'ensemble des règles de faisabilité développées pour l'analyse des courbes de résidus non réactifs comme a été évoqué dans la section 2.3.4. La section suivante présente, plus en détails, cet aspect d'analogie.

2.3.7.2. Bilan matière dans une colonne réactive sous l'équilibre chimique instantané

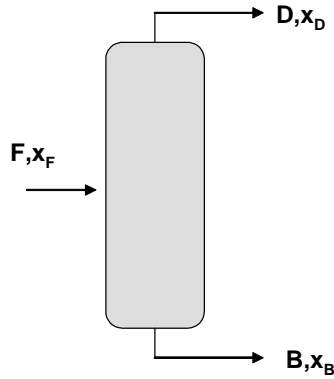


Figure 2-13. Représentation schématique d'une colonne de distillation entièrement réactive.

Considérons le procédé de distillation réactive schématisé sur la figure 2-13.

Les bilans matière sur le procédé, s'écrivent :

$$F x_{i,F} = D x_{i,D} + B x_{i,B} - v_t \chi \quad i=1, N_C \quad [2-55]$$

où χ est l'évolution de la réaction chimique.

En introduisant les variables de compositions réactives, une expression analogue aux bilans matière sur une colonne non réactive (section 2.1.3) est obtenue :

$$\bar{F} = \bar{D} + \bar{B} \quad [2-56]$$

$$\bar{F} X_{i,F} = \bar{D} X_{i,D} + \bar{B} X_{i,B} \quad i=1, \dots, N_C-1 ; i \neq k \quad [2-57]$$

avec :

$$\bar{D} = D \cdot [1 - (v_t / v_k) \cdot x_{k,D}] \quad [2-58]$$

$$\bar{B} = B \cdot [1 - (v_t / v_k) \cdot x_{k,B}] \quad [2-59]$$

$$\bar{F} = F \cdot [1 - (v_t / v_k) \cdot x_{k,F}] \quad [2-60]$$

\bar{F} , \bar{B} et \bar{D} sont les débits molaires transformés respectivement de l'alimentation, du résidu et du distillat.

A partir des équations 2-56 et 2-57, une règle de bras de levier peut être formulée :

$$\frac{\bar{B}}{\bar{D}} = \frac{X_{i,D} - X_{i,F}}{X_{i,F} - X_{i,B}} \quad i=1, \dots, N_C-1 ; i \neq k \quad [2-61]$$

Il s'ensuit qu'une opération de distillation réactive n'est faisable à reflux infini que, si dans l'espace de compositions réactives :

- les points représentatifs du distillat et du résidu appartiennent à la même courbe de résidus réactifs,
- les points représentatifs de l'alimentation, du distillat et du résidu sont alignés

Ces deux règles de faisabilité sont analogues à celles dans le cas d'une opération de distillation non réactive.

Pour une alimentation notée F sur la figure 2-12 et suivant les règles de faisabilité énoncées précédemment, l'azéotrope quaternaire peut être obtenu au distillat et le produit P₁ pur au résidu.

L'analyse des courbes de résidus réactifs permet, notamment dans le cas de séparations complexes (distillation azéotropique) de garantir que les spécifications que pourrait s'imposer le concepteur sont réalisables et de déterminer les spécifications réellement accessibles dans un procédé de distillation réactive pour le système étudié.

2.3.7.3. Analyse des courbes opératoires à reflux fini

Initialement développée par Levy *et al.*, (1985), pour les systèmes non réactifs (section 2.1.3), cette analyse est basée sur la méthode de conception à partir des valeurs aux frontières (BVD) adaptée au cas de colonnes entièrement réactives, sièges de réactions instantanément équilibrées en phase liquide par Barbosa et Doherty (1987c). Espinosa *et al.*, (1996) l'ont ensuite étendue au cas de procédés possédant une zone de séparation pure. Puis, Buzad et Doherty (1994) ont étendu l'approche au cas des systèmes réactifs à cinétique contrôlée.

Cette méthode consiste à déterminer les paramètres du procédé de distillation réactive (nombre d'étages, taux de reflux), connaissant les compositions de l'alimentation, du distillat et du résidu.

Dans la suite, nous présentons la méthode dans le cas de systèmes sièges de réactions instantanément équilibrées.

2.3.7.3.1 Hypothèses

Pour développer cette approche, Barbosa et Doherty (1987a) formulent les mêmes hypothèses que pour la méthode de McCabe-Thiele (1925), avec une hypothèse supplémentaire que les réactions ont lieu en phase liquide :

- La colonne opère en régime permanent,
- La chaleur de vaporisation est identique quel que soit le constituant considéré,
- Les chaleurs de mélange et de réaction sont négligeables devant la chaleur de vaporisation,
- L'alimentation est à son point d'ébullition,

- L'équilibre liquide - vapeur est atteint sur tous les plateaux (plateaux théoriques)

Les quatre premières hypothèses permettent d'affirmer que les débits molaires vapeur restent constants dans la colonne et que la variation des débits molaires liquides est due uniquement à la variation du nombre de moles total par la réaction. Ces hypothèses permettent de découpler les bilans matière et les bilans énergie. Dans ce cas, tout comme dans le cas de l'approche de McCabe-Thiele, seules les équations de bilan matière sont exploitées pour générer les profils de compositions liquides au sein de la colonne.

En s'appuyant sur l'hypothèse que l'équilibre chimique est instantané sur les plateaux réactifs, Barbosa et Doherty (1987a) exploitent la notion de compositions réactives et représentent les profils de compositions dans le domaine de compositions réactives approprié notamment dans le cas de systèmes dont le degré de liberté est inférieur ou égal à deux permettant ainsi une visualisation graphique en deux dimensions.

2.3.7.3.2 Bilans matière "étage par étage"

Connaissant les spécifications de compositions et de débits de l'alimentation et des produits désirés au distillat \mathbf{x}_D et au résidu \mathbf{x}_B , des bilans matière entre le haut de colonne et un étage d'enrichissement d'indice r d'une part, et le bas de colonne et un étage d'épuisement d'indice s d'autre part, permettent de générer les profils de compositions dans la colonne pour un taux de reflux donné. La figure 2-14(a) présente le schéma général d'un procédé de distillation possédant une section d'épuisement pur, une section d'épuisement réactif et une section d'enrichissement réactif.

Une séparation est faisable pour un taux de reflux, supérieur au reflux minimum, pour lequel les profils des deux sections réactives se coupent (figure 2-14(b)). La section d'épuisement pur permet ensuite d'atteindre la pureté désirée au résidu.

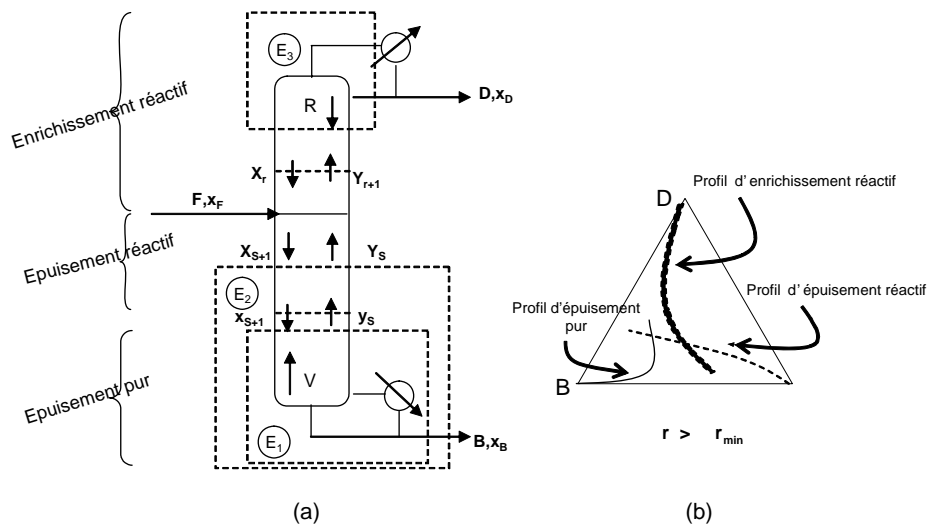


Figure 2-14. (a) Représentation schématique d'une colonne de distillation réactive possédant une section d'épuisement pur (b) opération faisable $r > r_{min}$.

2.3.7.3.3 Zone d'épuisement pur

Dans cette zone, aucune réaction ne se produit, les relations de bilan matière sont donc exprimées

Comme suit :

$$x_{i,s+1} = \frac{s}{s+1} y_{i,s} + \frac{1}{s+1} x_{i,B} \quad s = 1, N_{\text{épuisement Pur}} \text{ et } i=1, N_C \quad [2-62]$$

où s est le taux de reflux au rebouilleur défini par $s = \frac{V}{B}$ [2-63]

Les profils sont générés jusqu'à ce que les compositions sur un plateau deviennent favorables à la réaction, ce plateau est donc réactif et la génération des profils continue dans la section d'épuisement réactif.

2.3.7.3.4 Zone d'épuisement réactif

Dans cette zone, les relations de bilans matière sont donc exprimées à l'aide du jeu de compositions réactives.

$$X_{i,s+1} = \frac{s_s^*}{s_s^* + 1} Y_{i,s} + \frac{1}{s_s^* + 1} X_{i,B} \quad s = 1, N_{\text{épuisement réactif}} \text{ et } i=1, N_c, i \neq k \quad [2-64]$$

où k désigne le constituant pris comme référence pour la définition des compositions réactives, s_s^* est le taux de reflux transformé relatif à l'étage s défini par :

$$s_s^* = \frac{V_s}{B} \cdot \frac{v_k - v_t y_{k,s}}{v_k - v_t x_{k,B}} \quad [2-65]$$

La non évolution des compositions correspond à la fin du profil d'épuisement réactif.

2.3.7.3.5 Zone d'enrichissement réactif

Dans le cas d'un condenseur total, les relations de bilan dans la zone d'enrichissement réactif donnent :

$$Y_{i,r+1} = \frac{r_r^*}{r_r^* + 1} X_{i,r} + \frac{1}{r_r^* + 1} X_{i,D} \quad r = 1, N_{\text{enrichissement réactif}} \text{ et } i=1, N_C \quad [2-66]$$

$$r_r^* = \frac{L_r}{D} \cdot \frac{v_k - v_t x_{k,r}}{v_k - v_t z_{k,D}} \quad [2-67]$$

avec le taux de reflux r au condenseur défini par :

$$r = \frac{R}{D} \quad [2-68]$$

De même, la génération des profils d'enrichissement dans la colonne s'arrête par non évolution des compositions. Comme précisé précédemment, une opération de distillation réactive est faisable si les deux profils réactif se coupent pour un taux de reflux donné.

2.4. Conclusion

Dans une première section, nous avons introduit, en premier temps, les outils d'analyse des équilibres liquide-vapeur. Dans ce cadre, nous avons abordé l'approche thermodynamique adoptée pour la modélisation des équilibres liquide-vapeur et nous avons distingué entre deux modèles : le modèle combiné (équation d'état et modèle de coefficients d'activités) et le modèle homogène (équation d'état). Une classification des mélanges binaires a été également présentée. Elle a permis de distinguer entre les mélanges homogènes et hétérogènes d'une part et les mélanges idéaux et non idéaux d'autre part. Par la suite, la notion d'azéotropie pour les systèmes non réactifs est introduite.

Dans un second temps, les outils graphiques largement utilisés et évoqués dans la littérature pour l'analyse des systèmes non réactifs dans une colonne de distillation à reflux infini ont été présentés. Notamment, les outils graphiques basés sur des modèles simples tels que l'analyse du réseau de courbes de résidu, de condensation et les courbes de distillation. Les principales propriétés topologiques indispensables pour l'analyse du réseau de courbes de résidu et de condensation ont été énoncées. Pour prendre en considération le fonctionnement à reflux fini des colonnes de distillation, nous avons présenté une des méthodes les plus largement utilisée pour la génération et l'analyse des courbes opératoires à reflux fini qu'est la méthode de conception à partir des valeurs aux frontières [Levy *et al.*, 1985].

Dans une seconde section, nous avons introduit les concepts incontournables dans le cadre de l'analyse thermodynamique des systèmes réactifs. Nous avons présenté en premier, la définition et la formulation générale d'un équilibre chimique et avons distingué, ensuite, d'une part entre deux types de réactions : réactions instantanément équilibrées et réactions réversibles contrôlées par la cinétique et d'autre part entre deux phases de réactions : phase liquide et phase vapeur.

Afin de comprendre les phénomènes spécifiques au couplage de la réaction et de la séparation, une analyse des systèmes réactifs à l'équilibre chimique et entre phases a été présentée dans la troisième section. Ce couplage peut donner lieu à des phénomènes de compensation entre réaction et séparation : les azéotropes réactifs et les azéotropes cinétiques susceptibles d'influencer les performances d'un procédé de distillation réactive. Grâce au nouveau jeu de compositions réactives, tenant compte de l'équilibre chimique, nous avons mis en évidence l'analogie entre les systèmes réactifs et non réactifs en terme d'outils d'analyse de conception des procédés de distillation réactive : analyse des courbes de résidu et de condensation réactifs, pour les colonnes fonctionnant à reflux infini, et la méthode de dimensionnement à partir des valeurs aux frontières étendue aux systèmes réactifs en phase liquide, pour les colonnes fonctionnant à reflux fini. Par ailleurs, ce nouveau jeu de compositions permet une visualisation graphique en deux dimensions de

l'espace de composition pour les systèmes avec un $N_C - N_{re} - 1 \leq 2$. D'autres aspects de cette analogie sont évoqués dans le chapitre 3 de ce manuscrit.

CHAPITRE 3

CONCEPTION DE PROCEDES DE DISTILLATION REACTIVE : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre 3. CONCEPTION DE PROCEDES DE DISTILLATION REACTIVE : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE 57

3.1. METHODES DECONCEPTION DE PROCEDES DE DISTILLATION REACTIVE.....57

3.1.1. Extension des méthodes de conception des procédés de distillation conventionnelle aux procédés de distillation réactive.....	57
3.1.2. Méthodes graphiques usuelles	58
3.1.2.1. Analyse du réseau de courbes de résidu réactif	59
3.1.2.2. Analyse des régimes permanents	59
3.1.2.3. Analyse de bifurcation et calcul de cascade de flashes réactifs	60
3.1.2.4. Méthode de conception à partir des valeurs aux frontières.....	60
3.1.2.5. Méthodes de McCabe-Thiele et Ponchon-Savarit appliquée aux systèmes réactifs	60
3.1.3. Nouvelles méthodes graphiques	61
3.1.3.1. Méthode basée sur les « reactive stage composition lines »	61
3.1.3.1.1. Définitions et critères de faisabilité	61
3.1.3.1.2. Génération des profils de compositions par étage réactif	63
3.1.3.2. Méthode de Shortcut pour les systèmes réactifs à réactions équilibrées contrôlées par la cinétique	64
3.1.3.2.1. Profils de compositions aux points de pincement réactifs	65
3.1.3.2.2. Méthode de «rectification body» (RBM) – distillation non réactive.....	66
3.1.3.2.3. Méthode de «rectification body» - distillation réactive.....	67
3.1.3.2.4. Construction graphique de la méthode.....	69
3.1.3.2.5. Algorithme de la méthode	72
3.1.3.3. Approche par élément	73
3.1.3.3.1. Concept du bilan matière par éléments	73
3.1.3.3.2. Hypothèse du débit d'éléments massique total constant (CTEMO)	76
3.1.3.3.3. Méthode de Mac Cabe-Thiele réactive	77
3.1.3.3.4. Méthode de Ponchon – Savarit réactive	77
3.1.3.3.5. Méthode de calcul étage par étage pour les systèmes réactifs à trois éléments.....	79
3.1.3.3.6. Stratégie de conception pour les colonnes hybrides de distillation réactive	80
3.1.4. Méthodes heuristiques.....	81
3.1.5. Méthodes de conception par optimisation	82

3.1.6.	Synthèse et étude comparative des méthodes présentées	83
3.2.	APPROCHES GLOBALES DE CONCEPTION DE PROCÉDES DE DISTILLATION REACTIVE	87
3.2.1.	Stratégie de conception multi-étapes [Almeida-Rivera et grievink, 2001]	87
3.2.2.	Approche de conception séquentielle et hiérarchisée [Thery et al., 2005b]	89
3.2.3.	Méthodologie hiérarchique de conception [Huss et al., 2003]	91
3.2.4.	Synthèse des approches présentées	92
3.3.	CONCLUSION	93

Chapitre 3. CONCEPTION DES PROCÉDES DE DISTILLATION REACTIVE : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Résumé

Ce chapitre se propose de présenter un état de l'art des méthodes et approches de conception de procédés de distillation réactive, développées jusqu'à aujourd'hui, en détaillant particulièrement les approches proposées depuis la thèse de Raphaële Théry (2002). Précisons que toutes les méthodes présentées sont limitées aux réactions en phase liquide, puisque, comme nous l'avons mentionné dans le chapitre introductif, il y a absence d'outils de conception pour les réactions en phase vapeur.

Dans une première section, nous mettons la lumière sur les principaux travaux d'extension des méthodes de conception de procédés de distillation conventionnelle aux procédés de distillation réactive. Une synthèse bibliographique des méthodes dédiées à la conception des procédés de distillation réactive est présentée et analysée. Leurs limitations seront pointées et montreront l'intérêt de développer des approches globales de conception. Ces approches intègrent des méthodes complémentaires de complexité croissante permettant, progressivement, d'accroître la connaissance du comportement du système et d'affiner les paramètres opératoires et structurels du procédé. Une synthèse de ces approches globales de conception est présentée.

Cette revue bibliographique permet ainsi de situer le cadre du travail de thèse.

3.1. METHODES DE CONCEPTION DE PROCÉDES DE DISTILLATION REACTIVE

A l'échelle européenne, plusieurs industriels (BASF, BP, Hoechst, Neste Oy et Snamprogetti) et universitaires (universités d'Aston, Bath, Clausthal, Dortmund, Helsinki et Moscow) ont joint leurs efforts en 1996 pour travailler sur le développement de stratégies pour la conception des procédés de distillation réactive dans le cadre du projet Brite-Euram [Schoenmakers et Bessling, 2003]. L'objectif des universitaires était de développer des méthodes et logiciels alors que la tâche des industriels était de réaliser des expériences et ce dans le domaine de la synthèse et la conception des procédés. Un second projet européen, intitulé : « Intelligent Column Internals for Reactive Separation » (INTINT) (1999) a également vu le jour. Ce projet s'est chargé spécialement de la conception d'internes de colonnes adaptés aux besoins de la réaction et de la distillation. Ce projet a produit des outils de simulation et des résultats d'expériences. D'autres travaux sont à l'étude à l'échelle mondiale [Sundmacher et Kienle, 2003].

En France, le laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (LGC) en collaboration avec le Laboratoire de Thermique et d'Energétique de Pau (LATEP) travaillent pour le développement des aspects de modélisation, de simulation, d'optimisation, de conduite et de synthèse et conception de procédés de distillation réactive [Rouzineau (2002) ; Druart (2002) ; Elgue (2002) ; Théry (2002) et Gomez (2005)].

Le couplage de la réaction et de la séparation rend la distillation réactive complexe. Dans ce contexte, l'objectif vital des méthodologies de développement des procédés est donc de réduire cette complexité.

Dans le cas de séparations complexes, comme des distillations réactives, toutes les spécifications (pureté, taux de récupération, taux de conversion,..) que pourrait souhaiter le concepteur ne sont pas forcément réalisables. Les méthodes de synthèse, basées sur des modèles simples, permettent d'estimer rapidement la faisabilité du procédé combinant la réaction et la séparation et/ou de spécifier les paramètres opératoires et structuraux de la colonne pour atteindre l'objectif de production fixé. Généralement, les résultats de ces méthodes de synthèse sont précieux pour l'initialisation des simulations, basées sur des modèles plus rigoureux, affinant ainsi les paramètres opératoires du procédé.

Nous présentons ici un état de l'art sur les méthodes de conception de procédés de distillation réactive. Précisons que toutes les méthodes présentées sont limitées aux réactions en phase liquide. En effet, comme nous l'avons mentionné dans le chapitre introductif, à ce jour, il n'existe pas d'outils de conception développés et appliqués pour les réactions en phase vapeur.

3.1.1. Extension des méthodes de conception de procédés de distillation conventionnelle aux procédés de distillation réactive

Les outils graphiques basés sur des modèles simples occupent une place privilégiée dans la conception des procédés et ont été présentés dans le chapitre 2. Ainsi, les courbes de résidu représentent les courbes opératoires (profils de compositions liquides) des colonnes à garnissage opérant à reflux total [Van dongen and Doherty, 1985]. Les courbes de distillation représentent la composition liquide et vapeur à chaque étage de la colonne à plateaux opérant à reflux total [Stichlmair, 1987]. A reflux fini, les courbes

opératoires obtenues par la procédure de dimensionnement à partir des valeurs aux frontières [Levy *et al.*, 1985] ont été largement utilisées pour la synthèse des procédés de distillation réactive. Ces différentes méthodes existant dans le cas des systèmes non réactifs ont été aisément étendues aux systèmes réactifs grâce au nouveau jeu de variables de compositions réactives (chapitre 2 section 2.3.4).

D'autres méthodes de conception de procédés, initialement développées pour la distillation non réactive ont été étendues à la distillation réactive. Le tableau 3-1 donne une récapitulation de ces méthodes.

Tableau 3-1. Récapitulatif des méthodes dédiées à la conception de procédés de distillation- cas réactifs et cas non réactif

Méthodes	Références (distillation non réactive)	Références (distillation réactive)
Méthode de McCabe et Thiele	MacCabe et Thiele, 1925	Lee <i>et al.</i> , 2000a,b,c
Méthode de Ponchon et Savarit	Ponchon, 1921 et Savarit, 1925	Espinosa <i>et al.</i> , 1993
Analyse des régimes permanents ou analyse statique	Balashov et Serafimov, 1980	Giessler <i>et al.</i> , 1998, 1999, 2001
Analyse des courbes de résidu	Van Dongen <i>et al.</i> , 1985, Wahnschfft <i>et al.</i> , 1992	Ung et Doherty, 1995, Bessling <i>et al.</i> , 1997, Venimadhavan <i>et al.</i> , 1994
Conception à partir des valeurs aux frontières (BVD)	Levy <i>et al.</i> , 1985	Barbosa et Doherty, 1987c-d, Espinosa <i>et al.</i> , 1995, Okasinski et Doherty, 1998, Mahajani, 1999, Melles <i>et al.</i> , 2000,
Méthode utilisant les courbes de composition par étage "stage composition lines"	Thong <i>et al.</i> , 2000	Groemping <i>et al.</i> , 2004
Méthode de Shortcut basée sur le concept de « cascade difference point »	Bausa <i>et al.</i> , 1998	Lee <i>et al.</i> , 2001, Lee <i>et al.</i> , 2003
Méthode basée sur les bilans de matière en terme d'éléments « elements mass balance concept »	Lewis et Matheson, 1932, Seader et Henley, 1998	Daza <i>et al.</i> , 2003

Les méthodes de conception de procédés de distillation réactive peuvent être classées en 3 groupes principaux : méthodes graphiques (considérations topologiques) ; méthodes d'optimisation et les méthodes heuristiques ou évolutionnaires.

L'objectif de cette section est de présenter en détails les méthodes récentes souvent datant d'après 2002. Les autres méthodes étant largement présentées dans la littérature, notamment, Taylor et Krishna (2000), Théry (2002) et Théry *et al.* (2005a).

Ensuite, une synthèse de ces méthodes sera présentée en distinguant entre les hypothèses formulées, les données, les résultats et les limitations de leurs domaines d'application.

3.1.2. Méthodes graphiques usuelles

Les méthodes graphiques sont appelées ainsi car les décisions sont basées sur des informations topologiques (azéotropes, frontières, stabilité topologiques, régions d'immiscibilité) et graphiques (profils de compositions) déduites des résultats de modèles décrivant les propriétés thermodynamiques et chimiques des mélanges considérés. De plus, leur caractère graphique est aussi affirmé dans la pratique par la nécessité de représenter les informations en deux ou trois dimensions ; restreignant de fait le nombre de

constituants mis en jeu. Une systématisation permettant de se passer de la représentation schématique nécessiterait de définir des critères mathématiques notamment pour déterminer les intersections de profils de compositions. Elle n'a pas été mise en œuvre jusqu'à présent à notre connaissance.

3.1.2.1. Analyse du réseau de courbes de résidu réactif

L'analyse des courbes de résidus réactifs a été largement évoquée dans la littérature [Taylor et Krishna, 2000 et Théry, 2002] (chapitre 2 section 2.3.2 et 2.3.3). Cette méthode est basée sur le modèle d'une distillation simple de Rayleigh et initialement limitée aux cas de réactions supposées instantanément équilibrées.

Venimadhavan *et al.* (1994) ont mis en place un modèle de distillation simple avec une réaction contrôlée par la cinétique. Ils ont montré que, contrairement au cas de réactions instantanément équilibrées, la politique de chauffe a un effet sur la structure qualitative des courbes de résidus. Pour une politique de chauffe lente, le modèle est décrit par le seul paramètre du nombre de Damköhler. L'effet de la cinétique (en terme du nombre de Damköhler) sur l'allure des courbes de résidu a été décrit dans la section 2.3 du chapitre précédent.

Qi *et al.*, (2002) développent un modèle permettant d'étudier l'effet de la cinétique sur les courbes de résidus pour les systèmes présentant une démixtion liquide (systèmes triphasiques liquide – liquide - vapeur). Dans le modèle, la réaction peut avoir lieu dans l'une ou les deux phases liquides, la politique de chauffe est telle que l'effet de la cinétique est décrit par un seul paramètre : le nombre de Damköhler. Les effets de la cinétique de la réaction sur les systèmes pseudohomogènes ou hétérogènes ont été comparés. A l'extérieur de l'enveloppe liquide - liquide, pour un nombre de Damköhler donné, les propriétés des courbes de résidu réactif (y compris les azéotropes réactifs) pour les deux systèmes sont analogues. Cependant, à l'intérieur de cette enveloppe, les propriétés sont différentes. Pour illustrer ce modèle, les auteurs considèrent l'hydratation en phase liquide du cyclohexène pour produire du cyclohexanol.

3.1.2.2. Analyse des régimes permanents

Le groupe de Serafimov en Russie a adapté les concepts de l'analyse statique ou analyse des régimes permanents aux procédés de distillation réactive. Giessler *et al.* (1998, 1999, 2001) ont développé une procédure visant à déterminer les performances maximales accessibles par un procédé de distillation réactive en faisant varier le taux de conversion accessible par la réaction chimique et à fournir des informations concernant la structure générale de la colonne associée : colonne totalement réactive ou hybride et nombre de plateaux dans chaque section. Cependant, cette méthode est basée sur le découplage de la réaction et de la séparation considérés comme deux étapes successives. Ce découplage peut masquer des phénomènes liés aux interactions simultanées entre la réaction et les équilibres liquide-vapeur notamment l'existence d'azéotropes réactifs et/ou disparition d'azéotropes physiques par la réaction chimique.

3.1.2.3. Analyse de bifurcation et calcul de cascade de flashes réactifs

Chadda *et al.* (2001) proposent une méthode basée d'abord sur une analyse de bifurcation pour prédire les produits au distillat et au résidu pour différents avancements de la réaction (différentes valeurs du nombre de Damköhler (D_a)). Ensuite, pour un D_a choisi et pour une composition d'alimentation donnée, le calcul de cascades de flashes réactifs permet d'obtenir les trajectoires dans chaque section de colonne et, en appliquant le bilan de matière global, de sélectionner les régimes faisables.

Cette méthode permet d'analyser la faisabilité de plusieurs configurations d'un procédé de distillation réactive avec une réaction à cinétique contrôlée.

3.1.2.4. Méthode de conception à partir des valeurs aux frontières

Une des méthodes les plus connues et utilisées pour la synthèse des procédés de distillation réactive à simple ou à double alimentation dans le cas de systèmes sièges de réactions en phase liquide supposées instantanément équilibrées est sans doute celle de Barbosa et Doherty (1987c, d) (chapitre 2 section 2.3.7.3). Cette approche est basée sur l'utilisation de la notion de compositions réactives qui permet d'adopter une démarche analogue à la procédure initialement développée pour les systèmes non réactifs [Levy *et al.*, 1985] et consistant à calculer les profils de compositions liquides dans la colonne fonctionnant à reflux (ou taux de rebouillage) fini.

Buzad et Doherty (1995) continuent leurs travaux et développent une méthode de synthèse dans le cas d'une réaction en phase liquide isomolaire contrôlée par la cinétique en introduisant le nombre Damköhler. Ils supposent une rétention liquide uniforme dans tous les étages de la colonne (D_a uniforme). Cette hypothèse réduit ou restreint les jeux de compositions faisables au distillat et au résidu.

Melles *et al.* (2000) ont relaxé cette hypothèse en utilisant différentes retentions liquides par section de colonne et ont étendu l'approche initiée par les travaux de Buzad et Doherty (1995) pour tenir compte des effets thermiques et du cas d'une réaction non isomolaire.

3.1.2.5. Méthodes de McCabe-Thiele et Ponchon-Savarit appliquée aux systèmes réactifs

Une méthode géométrique a été développée par Lee *et al.* (2001) visant à analyser la faisabilité et la synthèse de la distillation réactive à avancement donné et pour un taux de reflux fini. Cette approche repose sur la construction graphique de vecteurs représentant les variations de composition dues à la réaction et à la séparation.

Lee *et al.* (2000a, b, c) ont adapté l'approche de McCabe-Thiele et Ponchon-Savarit aux systèmes réactifs mettant en jeu deux constituants (isomérisation, dimérisation). Ils proposent une méthode graphique basée sur l'approche de McCabe-Thiele pour illustrer et discuter la distribution de la zone de réaction (zone d'épuisement ou zone d'enrichissement) dans la colonne de distillation réactive.

Espinosa *et al.* (1993) a exploité le jeu de compositions réactives [Barbosa et Doherty, 1987a] pour réduire la dimension de l'espace de compositions et définir un diagramme de Ponchon-Savarit pour des réactions mettant en jeu trois constituants.

Ces méthodes reposent sur une construction graphique délicate qui restreint leurs applications en nombre de constituants. La méthode graphique développée par Daza *et al.* (2003) permet de remédier à cette limitation. Basée sur le concept de bilans massiques en terme d'éléments «*element mass-balance concept*», des outils similaires à ceux employés pour les systèmes non réactifs [Seader et Henley, 1998] sont utilisés.

3.1.3. Nouvelles méthodes graphiques

3.1.3.1. Méthode basée sur les «*reactive stage composition lines*»

Groemping *et al.* (2004) ont développé une méthode graphique, similaire à celle développée par Thong *et al.* (2000) dans le cas des systèmes non réactifs, étendue aux systèmes réactifs, pour l'analyse de la faisabilité et l'évaluation des différentes configurations faisables de procédés de distillation réactive.

3.1.3.1.1 Définitions et critères de faisabilité

Les courbes de compositions par étage réactif «*reactive stage composition lines*» sont définies comme le lieu des compositions liquides sur chaque étage pour différentes valeurs du taux de reflux ou du taux de rebouillage permettant d'atteindre les spécifications en produit fixées par le concepteur. Il s'agit de courbes continues contrairement aux profils de compositions (profils opératoires) qui sont des séries de points discrets connectant la composition sur différents étages au même taux de reflux ou taux de rebouillage. Par conséquent, l'intersection des profils continus est plus facile à obtenir que chercher des points des deux profils des deux sections qui coïncident, comme c'est le cas dans la méthode de conception à partir des valeurs aux frontières évoquées auparavant.

Sur la figure 3-1, l'ensemble des compositions accessibles dans la zone d'enrichissement (respectivement d'épuisement) est délimité par la courbe de distillation réactive passant par les produits considérés au distillat (respectivement au résidu) et par la courbe des points de pincement réactifs [Ung et Doherty, 1995] relative au produit considéré au distillat (respectivement au résidu). Les deux courbes correspondent respectivement à deux modes de fonctionnement : taux de reflux infini (respectivement taux de rebouillage infini) et à taux de reflux minimum (respectivement taux de rebouillage minimum). Ce dernier mode correspond à un nombre d'étages infini dans la section d'enrichissement (respectivement d'épuisement).

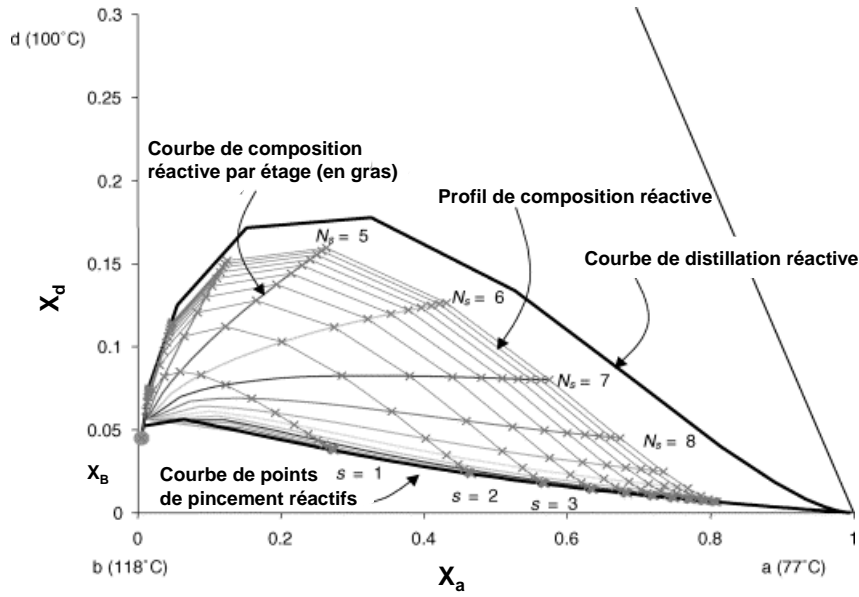


Figure 3-1. Ensemble des compositions accessibles dans la zone d'épuisement pour un système $c \rightleftharpoons a+b$ avec l'inerte d - Domaine de compositions réactives [Groemping *et al.*, 2004].

La courbe des points de pincement réactifs relative au résidu (respectivement au distillat) est définie en traçant les droites passant par le point représentatif du résidu (respectivement du distillat) et tangentes à l'ensemble des courbes de résidu du système et en reliant entre les points de tangence ainsi obtenus.

Groemping *et al.* (2004) définissent deux règles de faisabilité illustrées sur la figure 3-2 comme suit :

- (1) Une opération de distillation réactive donnée sera dite faisable, si les régions de compositions accessibles dans la zone d'épuisement et dans la zone d'enrichissement réactif présentent une zone commune.
- (2) Pour une spécification en produits donnée, le régime est faisable si les courbes de compositions par étage réactif « *stage composition lines* » d'épuisement et d'enrichissement possèdent un point d'intersection.

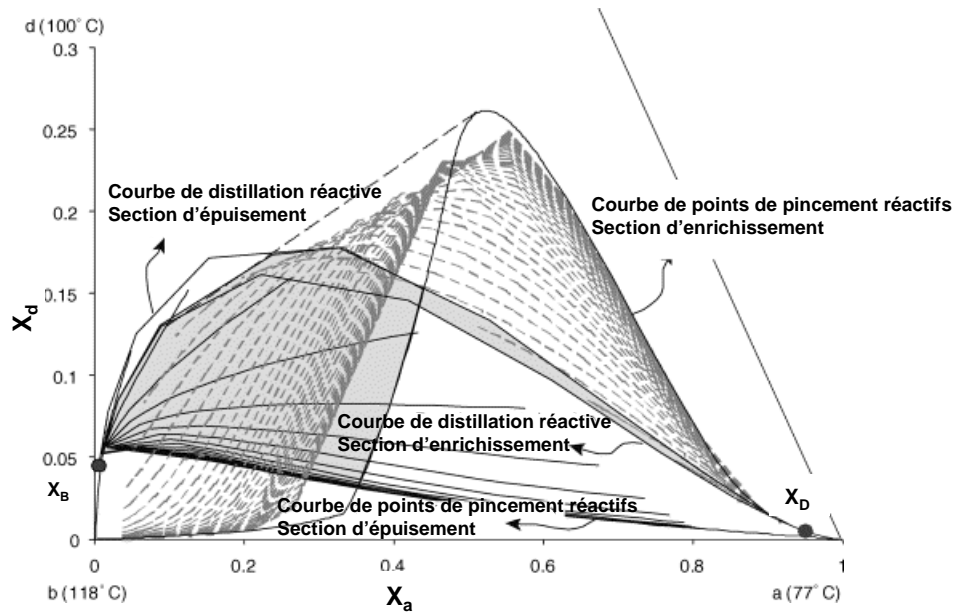


Figure 3-2. Intersection entre les deux régions accessibles dans la zone d'épuisement et dans la zone d'enrichissement (opération faisable). Réaction de décomposition $c \rightleftharpoons a + b$ avec l'inerte d [Groemping *et al.*, 2004].

3.1.3.1.2 Génération des profils de compositions par étage réactif

Groemping *et al.* (2004) génèrent les profils opératoires calculés à différents taux de reflux et de rebouillage dans chaque section de colonne en terme des compositions réactives en se basant sur la méthode de conception à partir des valeurs aux frontières [Barbosa et Doherty, 1987c, d] et obtiennent ainsi les courbes continues de compositions par étage réactif.

L'intersection entre les courbes continues de compositions par étage réactif de chaque section de colonne conclut à un procédé faisable et à la spécification du nombre d'étages dans chaque section.

Pour chaque procédé faisable, le profil de compositions fournit le taux de reflux et le taux de rebouillage. La figure 3-3 illustre les résultats obtenus dans le cas d'un procédé faisable avec 6 étages d'épuisement et un taux de rebouillage de 1,082 et 11 étages d'enrichissement pour un taux de reflux de 5,460.

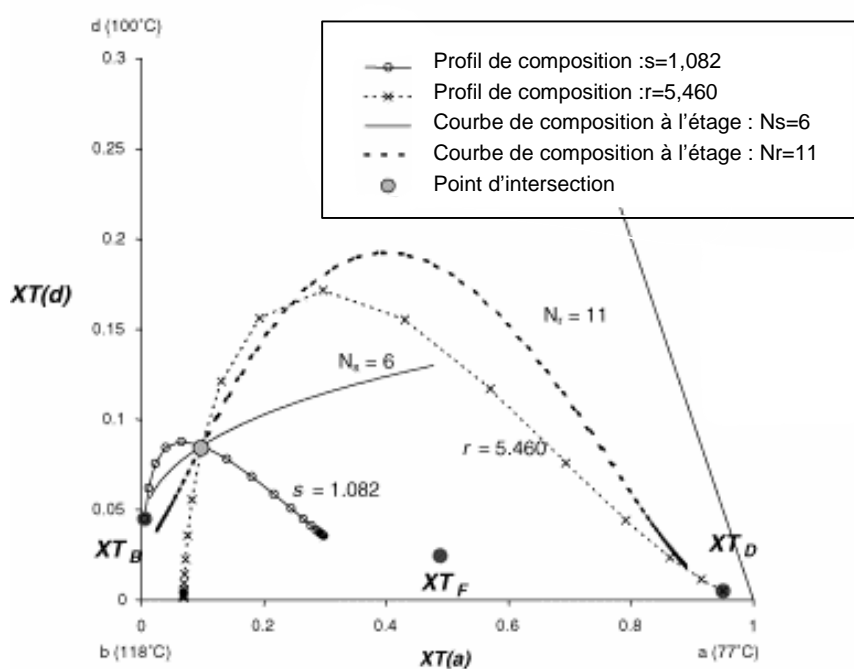


Figure 3-3. Intersection entre les courbes de compositions par étage réactif dans les deux sections d'épuisement et d'enrichissement (procédé faisable). Réaction de décomposition $c \rightleftharpoons a + b$ avec l'inerte d [Groemping *et al.*, 2004].

En conclusion, la méthode présentée permet de réaliser une analyse de faisabilité du procédé de distillation réactive pour les spécifications en produits fixées par le concepteur et d'évaluer les différentes options de conception (configurations et paramètres opératoires) en identifiant facilement les intersections entre les profils de compositions dans les différentes parties de la colonne avec un nombre d'étage fixé.

Cette approche est applicable aux cas de colonnes entièrement réactives ou hybrides à une alimentation mettant en oeuvre des systèmes multi-constituants et multi-réactions instantanément équilibrées en phase liquide. Cependant, une visualisation graphique en deux dimensions n'est possible que dans le cas de systèmes à deux degrés de liberté et ce en utilisant les diagrammes de compositions réactives [Barbosa et Doherty 1987a]. Notons, que cette méthode est facilement extensible aux cas de colonnes à deux alimentations connaissant la position et la composition d'un des plateaux d'alimentation.

3.1.3.2. Méthode de Shortcut pour les systèmes réactifs à réactions équilibrées contrôlées par la cinétique

Lee *et al.* (2003) ont développé une nouvelle méthode de Shortcut pour l'analyse et la conception de colonnes de distillation réactive en phase liquide. Elle se base sur la méthode de « *rectification body* » (RBM) [Bausa *et al.*, 1998] étendue aux systèmes réactifs et sur l'analyse des directions des « vecteurs propres » aux points de pincement réactifs.

3.1.3.2.1 Profils de compositions aux points de pincement réactifs

De manière analogue aux points de pincement non réactifs, le calcul des points de pincement réactifs des profils de compositions dans chaque section de la colonne de distillation réactive se fait par récurrence à partir de l'équation étage par étage, introduisant le terme relatif à l'évolution de la réaction, exprimée comme suit (pour la section d'épuisement):

$$x_{n,i} = \frac{V_{n+1}}{L_n} y_{n+1,i} + \frac{B}{L_n} x_{B,i} - \sum_{r=1}^{N_r} \frac{\chi_{r,n+1}}{L_n} v_{r,i} \quad i=1, N_C \quad [3-1]$$

$$\chi_{r,n} = g_r(x, T_{n+1}) + \chi_{r,n+1} \quad r=1, N_r \quad [3-2]$$

Avec :

$\chi_{r,n}$ est l'évolution de la réaction chimique r à l'étage n .

$g_r(x, T_{n+1})$ décrit le degré d'évolution de la réaction chimique sur un étage.

Aux points de pincement réactifs de la section d'épuisement, l'équation précédente devient :

$$f_i(x_p) = \frac{V_p}{L_p} y_i^*(x_p, T_p) + \frac{B}{L_p} x_{B,i} - \sum_{r=1}^{N_r} \frac{\chi_{r,p}}{L_p} v_{r,i} \quad i=1, N_C \quad [3-3]$$

Avec :

$$\chi_{r,p} = g_r(x, T_p) + \chi_{r,p} \quad r=1, N_r \quad [3-4]$$

Les points de pincement réactifs sont déterminés sur la courbe de l'équilibre chimique pour $g_r(x, T_p)$ dans l'équation 3-4 égale à zéro.

De manière analogue au cas non réactif, la topologie locale au voisinage des points de pincement est défini par les valeurs propres et les vecteurs propres du Jacobien (suite à des simplifications) :

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_i}{\partial x_j} & \frac{\partial f_i}{\partial \chi_l} \\ \frac{\partial g_r}{\partial x_j} & I_{N_r} \end{pmatrix} \quad i,j=1, N_C ; r,l=1, N_r \quad [3-5]$$

où I_{N_r} est la matrice identité de dimension N_r .

Le Jacobien possède $N_C - 1 + N_r$ valeurs propres et vecteurs propres correspondants. Les vecteurs propres du Jacobien décrivent une approximation linéaire de la direction d'évolution des compositions dans la colonne pour un avancement de réaction proche du point de pincement (figure 3-4).

La stabilité des vecteurs propres est caractérisée par les valeurs propres [Bausa *et al.*, 1998], les points de pincement peuvent être classifiés, ainsi, comme : nœuds stables, nœuds instables et points de selle.

A reflux total, les points de pincement sont les points singuliers (corps purs et azéotropes) du réseau de courbes de résidu. Lorsque le reflux décroît, ces points de pincement se déplacent vers l'intérieur ou l'extérieur de l'espace de composition, provoquant éventuellement l'apparition de séparatrices à l'intérieur de cet espace.

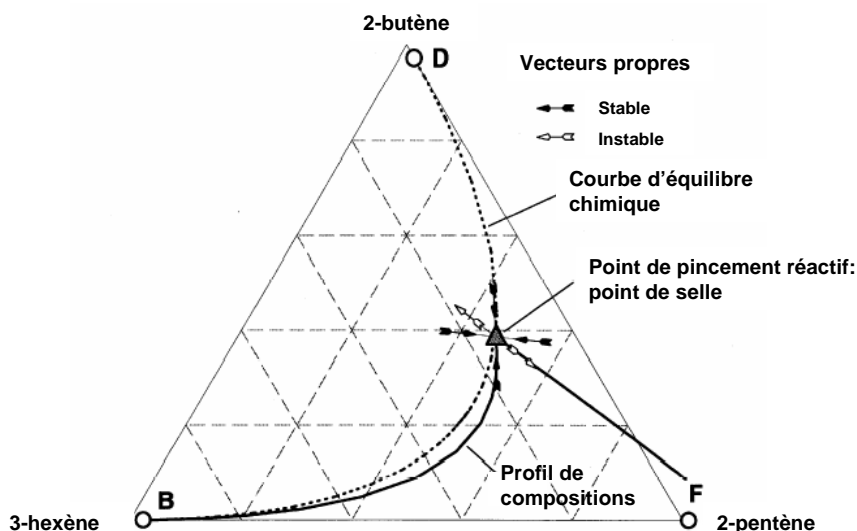


Figure 3-4. Profils de composition au voisinage du point de pincement réactif - ($K_r=0.25$) [Lee *et al.*, 2003].

3.1.3.2.2 Méthode de «*rectification body*» (RBM) – distillation non réactive

Le «*rectification body*» constitue une enveloppe approximative pour tous les profils de compositions possibles dans chaque section de la colonne. Il est déterminé en joignant les points fixes des équations relatives aux profils de compositions de chaque section de colonne.

Sur la figure 3-5, les courbes en gras à l'intérieur des «*rectification body*» sont des exemples de trajectoires possibles calculées par la méthode de conception à partir des valeurs aux frontières [Levy *et al.*, 1985] pour un taux de reflux ou un taux de rebouillage donné. La différence entre les différentes trajectoires est due aux différentes fractions de traces de constituants dans les produits de la colonne.

La figure 3-5 illustre la principale idée de la méthode de «*rectification body*» (RBM) pour le système non réactif acétone-éthanol-méthanol. L'alimentation F contenant un mélange d'acétone et de méthanol alimente la colonne de distillation. Le distillat D se situe dans un point proche de l'azéotrope à température minimale acétone-méthanol. Le résidu B est constitué de l'éthanol pur. Les points F, B et D, sont alignés en vertu du bilan matière.

La règle de faisabilité du procédé est formulée comme suit :

- ✓ Si les deux «*rectification body*» de chaque section se croisent, le procédé est faisable. Si l'intersection n'est possible pour aucune valeur du taux de reflux (ou de rebouillage) alors le procédé est infaisable.

Sur la figure 3-5 est illustré la cas où les deux « *rectification body* » de chaque section possèdent un seul point d'intersection, correspondant au minimum de demande énergétique (taux de reflux minimum).

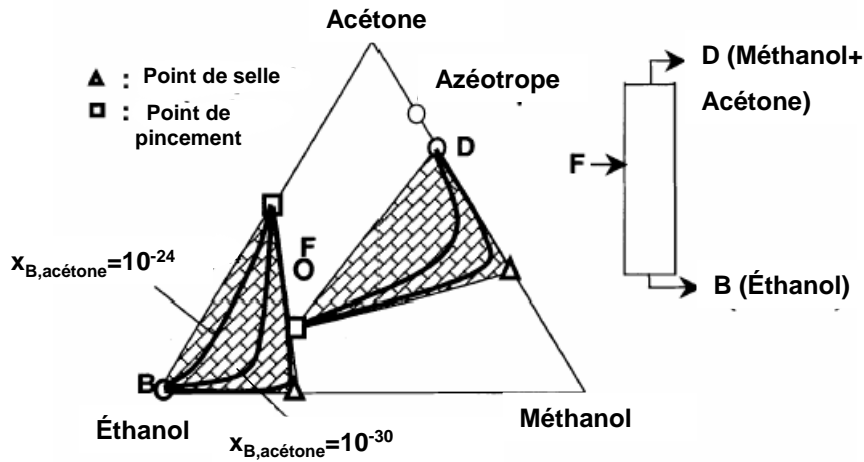


Figure 3-5. Les « *rectification body* » au minimum de demande énergétique [Lee *et al.*, 2003].

3.1.3.2.3 Méthode de « *rectification body* » - distillation réactive

Dans le cas d'une colonne de distillation réactive, avec une section d'enrichissement non réactif, le procédé est faisable si le « *rectification body* » non réactif de la section d'enrichissement touche le profil de la section d'épuisement réactif.

(a) Cas de réactions instantanément équilibrées

Si on considère la réaction instantanément équilibrée, le profil dans la section d'épuisement réactif est très proche de la courbe d'équilibre chimique et entre phases du système.

La position des points de pincement réactifs [Buzad et Doherty, 1994] dans la section d'épuisement est fonction de l'énergie fournie pour la séparation. La figure 3-6 montre le cas où la demande minimale en énergie est obtenue, quand le profil d'épuisement réactif, sous l'équilibre chimique, s'arrête juste à l'intersection avec le « *rectification body* » non réactif de la section d'enrichissement. Cette intersection assure la faisabilité du procédé du fait que la réaction se produit jusqu'à ce que l'avancement spécifié des réactions soit atteint [Barbosa et Doherty, 1987c, d].

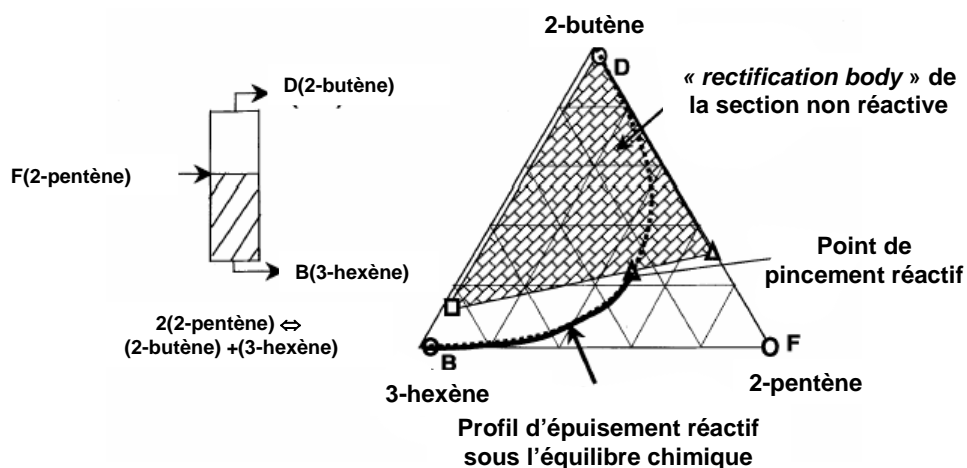


Figure 3-6. Le « rectification body » de la section d'enrichissement non réactive et le profil d'épuisement réactif ($K_r=0.25$) au minimum de demande énergétique [Lee *et al.*, 2003].

(b) Cas de réactions équilibrées contrôlées par la cinétique - concept du nombre de Damköhler critique

Dans le cas de réactions contrôlées par la cinétique et si la réaction a lieu dans les deux sections de la colonne, les deux profils réactifs doivent se couper et satisfaire la conversion globale de la réaction en choisissant une rétention appropriée du catalyseur comme le préconise la méthode des points fixes de Buzad et Doherty (1994).

Le nombre de Damköhler critique est défini comme celui qui correspond à un profil de composition limite pour une chaleur fournie (ou taux de reflux) donnée qui passe à travers le point de pincement réactif sur la courbe de l'équilibre chimique. Comme le montre la figure 3-7, au-delà du D_a critique, les profils de compositions sont dans la zone de réaction inverse après le point de pincement. Tandis qu'avant, les profils de compositions sont dans la zone favorable à la réaction et le taux de conversion désiré peut être atteint. Le nombre de Damköhler critique varie de manière significative suivant la quantité de traces de constituants dans la composition des produits de la colonne. Les droites obtenues après le point de pincement constituent une approximation satisfaisante des profils de compositions.

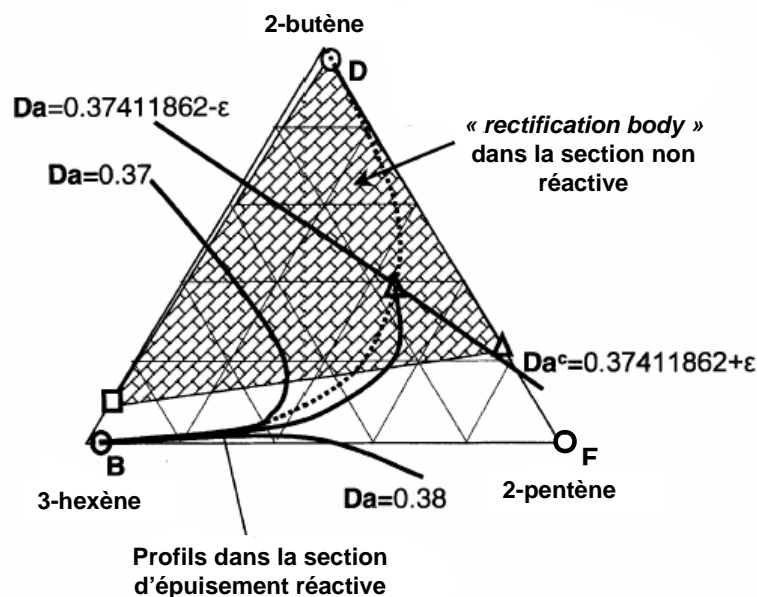


Figure 3-7. Sensibilité des profils de compositions réactifs pour des valeurs proches de Da critique [Lee *et al.*, 2003].

3.1.3.2.4 Construction graphique de la méthode

Nous présentons, ici, la procédure de la méthode dans le cas général de réactions contrôlées par la cinétique introduisant le nombre de Damköhler (Da).

Le nombre de Damköhler (Da) est contraint par les deux conditions nécessaires de faisabilité du procédé : (1) intersection des profils de compositions dans la section d'épuisement et d'enrichissement réactive et/ou des « *rectification body* » (2) satisfaction de l'avancement global de la réaction.

Pour une composition de l'alimentation et les spécifications en produits (résidu et distillat), nous présentons dans ce qui suit le principe de la méthode de Shortcut.

Sur la figure 3-8, la composition x_{n+1} liquide finale sur le profil de compositions estimé est déterminée à partir de l'avancement global de la réaction représenté, dans l'espace de compositions, par le point « *total cascade difference point* » (δ_t) [Lee *et al.*, 2001].

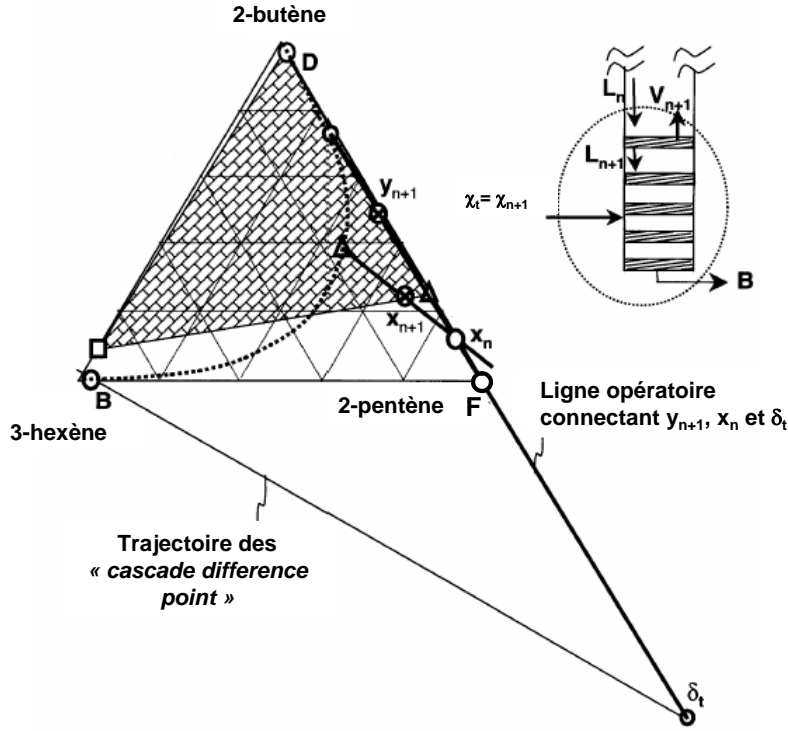


Figure 3-8. Détermination des compositions liquides et vapeurs à l'étage réactif final (n+1) de la section d'épuisement [Lee *et al.*, 2003].

La droite reliant la composition au résidu et le « *total cascade difference point* » (δ_t) constitue la trajectoire des « *cascade difference point* » qui décrit l'avancement de la réaction sur chaque étage réactif n dans la section d'épuisement (équation [3-6]).

$$\delta_n = \frac{Bx_B - 2\chi_n c_P + 2\chi_n c_R}{B} \quad [3-6]$$

c_P et c_R sont les vecteurs stœchiométriques normalisés relatifs respectivement aux produits et aux réactifs :

$$c_P = \frac{|v_{\text{prod}}|}{\sum_{i=1}^{N_{\text{prod}}} |v_i|} \quad [3-7]$$

$$c_R = \frac{|v_{\text{reac}}|}{\sum_{i=1}^{N_{\text{reac}}} |v_i|} \quad [3-8]$$

avec v_{prod} et v_{reac} sont les vecteurs des coefficients stœchiométriques des produits et des réactifs respectivement.

Le bilan matière, autour de la section d'épuisement, entre le bas de colonne et l'étage final de la section d'épuisement réactif $n+1$ s'écrit comme suit :

$$L_n x_n = V_{n+1} y_{n+1} + B x_B - v \xi_{n+1} = V_{n+1} y_{n+1} + \delta_{n+1} \chi_{n+1} \quad [3-9]$$

avec :

$$\chi_{n+1} = U \sum_{i=B}^{n+1} r_{v,i} \quad [3-10]$$

Si on introduit le nombre de Damkhöler (D_a) (chapitre 2 section 2.3.2) dont on rappelle la définition :

$$Da = \frac{U k_{f,ref}}{F} \quad [2-47]$$

alors l'équation 3-10 devient :

$$\chi_{n+1} = \frac{F D_a}{k_{f,ref}} \sum_{i=B}^{n+1} r_{v,i} \quad [3-11]$$

avec :

$k_{f,ref}$ est la constante cinétique de la réaction directe à la température de référence,

F est le débit d'alimentation,

U est la rétention molaire liquide globale,

v est le vecteur stoechiométrique de la réaction,

l'indice $i=B$ représente le pied de la colonne (le bouilleur).

$r_{v,i}$ est la vitesse de réaction à l'étage i , qui peut s'exprimer en fonction des activités des constituants comme suit :

$$r_{v,i} = k_{f,i} \left(\prod_{q=1}^{N_{\text{reac}}} a_{q,i}^{|v_q|} - \frac{1}{K_r} \prod_{l=1}^{N_{\text{prod}}} a_{l,i}^{|v_l|} \right) \quad i=B, n+1 \quad [2-42]$$

avec :

$k_{f,i}$ est la constante cinétique de la réaction directe à l'étage i ,

$a_{k,i}$ et $a_{l,i}$ sont les activités du produit k et du réactif l à l'étage i .

A partir du bilan matière (équation 3-9), la composition liquide x_n alimentant l'enceinte du bilan se situe sur la droite reliant la composition vapeur à l'étage $n+1$ (y_{n+1}) et le point « *total cascade difference point* » (figure 3-8). Ainsi, on assure que l'avancement global de la réaction ($\chi_t = \chi_{n+1}$) est satisfait depuis le résidu jusqu'au dernier étage réactif ($n+1$). La position de la composition liquide x_n et la composition

vapeur à l'étage réactif final y_{n+1} sont simultanément déterminés sur les profils estimés de compositions liquides et vapeurs par le bilan enthalpique :

$$L_n h_n = V_{n+1} H_{n+1} + B(h_B - q_B) \quad [3-12]$$

avec : h_n est l'enthalpie du liquide à l'étage n , H_{n+1} est l'enthalpie de la vapeur issue de l'étage $n+1$, h_B est l'enthalpie du résidu et q_B la chaleur fournie au bouilleur.

La condition de faisabilité du procédé s'exprime comme suit :

✓ La composition liquide au dernier étage réactif x_{n+1} , déterminée par le calcul d'équilibre de phases avec y_{n+1} , doit toucher ou pénétrer le «*rectification body*» de la section d'enrichissement non réactive pour assurer la faisabilité du procédé.

3.1.3.2.5 Algorithme de la méthode

L'algorithme de la méthode dans le cas de colonne de distillation réactive possédant une section d'enrichissement ou d'épuisement réactive est le suivant :

- 1- Spécifier la pression opératoire de la colonne et fournir les compositions de l'alimentation, du résidu et du distillat. A partir de ces spécifications, l'avancement global de la réaction χ_t (ou δ_t) est déterminé,
- 2- Donner le taux de reflux ou de rebouillage (chaleur fournie,
- 3- Obtenir le «*rectification body*» de la section non réactive et les points de pincement des sections réactives.
- 4- Choisir une valeur du nombre de Damköhler Da ,
- 5- Calculer les vecteurs propres aux points de pincement réactifs pour approximer les profils de compositions,
- 6- Déterminer les compositions liquides et vapeurs au dernier étage réactif sur les profils estimés par une construction avec le point «*total cascade difference point*» (δ_t),
- 7- Vérifier l'intersection entre la composition liquide au dernier étage réactif x_{n+1} et la «*rectification body*» de la section non réactive,
- 8- Si l'intersection n'est pas vérifiée, un Da différent est choisi et on retourne à l'étape 4. Si l'intersection n'est possible pour aucune valeur de Da , dans ce cas, on augmente la chaleur fournie et on retourne à l'étape 2.

Cette méthode peut être appliquée au cas de colonnes entièrement réactives en considérant un Da pour chaque section de colonne [Lee *et al.*, 2003].

Appliquée à 3 exemples de systèmes réactifs : la décomposition du 2-pentène en 2-butène et 3-hexène, la production du méthyle acétate et la production du MTBE (avec et sans inerte), les résultats [Lee *et al.*, 2003] sont similaires à ceux obtenus par des simulations sous Aspen Plus pour différents couples : (chaleur au bouilleur/ D_a) .

La méthode permet une analyse des configurations faisables et permet d'estimer rapidement les paramètres de conception pour les spécifications en produits désirées. Elle fournit un D_a minimum ou raisonnable pour un taux de reflux (ou chaleur fournie) donné. Cependant, elle ne permet pas de fournir des informations sur le nombre d'étages dans la colonne.

La construction graphique reste complexe et retient son application aux systèmes à 3 constituants.

3.1.3.3. Approche par élément

Daza *et al.* (2003) ont développé des méthodes graphiques basées sur le concept de bilans de matière en terme d'éléments « *element mass-balance concept* », initialement introduite pour le cas de systèmes non réactifs [Seader et Henley, 1998] et étendue aux systèmes réactifs.

Pour les systèmes à deux éléments, qui peuvent être ternaires ou plus en terme de constituants, les méthodes de McCabe-Thiele et de Ponchon – Savarit réactives, supposant un débit d'éléments massique total constant (CTEMO), sont utilisées. Dans le cas de systèmes à trois éléments qui peuvent être ternaires ou plus en terme de constituants, une méthode de calcul étage par étage réactif est employée.

3.1.3.3.1 Concept du bilan matière par éléments

Dans la conception de procédés de distillation réactive en équilibre chimique, le calcul de l'équilibre chimique et entre phases est une étape importante. En utilisant le concept d'éléments (Pérez-Cisneros *et al.*, 1997), ce calcul est transformé en un problème d'équilibre de phase d'un mélange d'éléments représentant le système. Le problème de calcul est résolu en minimisant l'énergie totale de Gibbs $G(n)$ d'un système réactif à N_C constituants et N_{ph} phases.

$$\min G(n) = \sum_{\beta=1}^{N_{ph}} \sum_{i=1}^{N_C} n_i^{\beta} \mu_i^{\beta} \quad [3-13]$$

sous les contraintes :

$$\sum_{\beta=1}^{N_{ph}} \sum_{i=1}^{N_C} A_{j,i} n_i^{\beta} - b_j = 0 \quad j=1, M \quad [3-14]$$

avec :

$A_{j,i}$ le nombre de l'élément j dans la molécule i .

La procédure d'identification des éléments est basée sur la détermination du nombre minimal d'éléments qui peut représenter chaque constituant du système réactif de manière à satisfaire le bilan atomique de tous les constituants. La description détaillée de cette procédure est donnée par Pérez-Cisneros *et al.* (1997).

Le tableau 3-2 présente un exemple de la transformation en élément dans le cas de la production de l'éthanol par hydratation de l'éthylène.

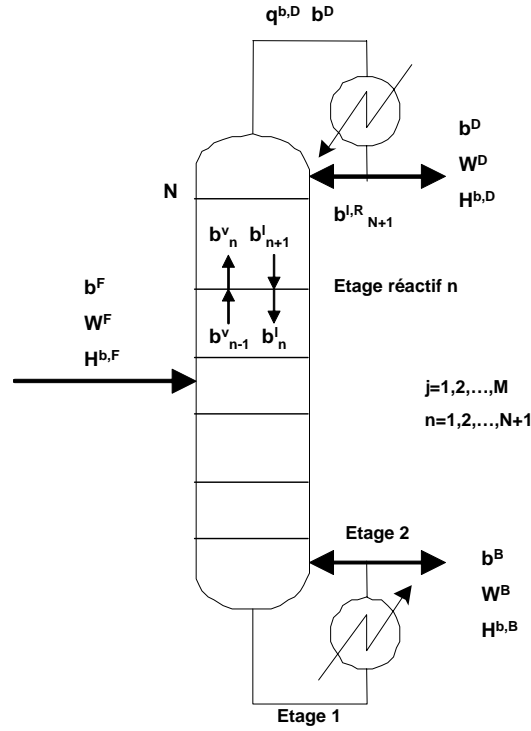
Tableau 3-2. Exemple de la décomposition en éléments - production de l'éthanol par hydratation de l'éthylène

C ₂ H ₄ =Ethylène		C ₂ H ₆ O=Ethanol		C ₄ H ₁₀ O=Di-éthyl-éther	
(a) C ₂ H ₄ + H ₂ O⇌ C ₂ H ₆ O					
(b) C ₂ H ₄ + C ₂ H ₆ O⇌ C ₄ H ₁₀ O					
La définition des éléments A et B		A= C ₂ H ₄ B= H ₂ O			
Réaction en termes d'éléments		(a) A +B ⇌ AB (2) A +AB ⇌ A ₂ B			
La matrice A _{j,i}		C ₂ H ₄ (1)	H ₂ O (2)	C ₂ H ₆ O(3)	C ₄ H ₁₀ O(4)
		A 1	0	1	2
		B 0	1	1	1
Fraction en éléments		$W_A^I = \frac{x_1 + x_3 + 2x_4}{x_1 + x_2 + 2x_3 + 3x_4} \; , \; W_B^I = \frac{x_1 + x_3 + x_4}{x_1 + x_2 + 2x_3 + 3x_4}$			

Considérons une colonne de distillation entièrement réactive (figure 3-9) où tous les étages sont sous les conditions d'équilibre chimique et entre phases. L'alimentation est constituée d'un mélange de deux éléments A et B.

Les notations suivantes sont utilisées :

- La notation b pour les débits d'éléments.
- W représente la fraction en termes d'éléments.
- Les exposants F, D et B représentent l'alimentation, le distillat et le résidu respectivement.
- Les exposants R et S sont relatifs à la section d'enrichissement et d'épuisement respectivement.
- Les exposants l et v sont relatifs à la phase liquide et vapeur respectivement.
- Les indices j sont relatifs aux éléments et n au numéro d'un étage de la colonne. Les étages sont numérotés de bas en haut.


 Figure 3-9. Schéma de la colonne de distillation réactive - notations [Daza *et al.*, 2003].

Basé sur le principe de la conservation des éléments, le bilan matière en termes d'éléments dans la colonne s'écrit de la même manière en absence ou en présence de la réaction du fait de la conservation du nombre de moles des éléments. L'écriture des bilans matière reste identique aux bilans matière classiques en considérant les conversions suivantes :

- La relation entre les fractions élémentaires W^l et W^v et les fractions molaires des constituants x et y s'exprime comme suit :

$$W_j^l = \frac{\sum_{i=1}^{N_c} A_{j,i} x_i}{\sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^M A_{j,i} x_i} \quad [3-15]$$

$$W_j^v = \frac{\sum_{i=1}^{N_c} A_{j,i} y_i}{\sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^M A_{j,i} y_i} \quad [3-17]$$

La relation entre les débits d'éléments totaux (b^l et b^v) et les débits molaires totaux (L et V) dans chaque phase est donnée par :

$$b^l = L \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^M A_{j,i} x_i \quad [3-19]$$

$$b^v = V \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^M A_{j,i} y_i \quad [3-20]$$

La relation entre les enthalpies en terme d'éléments ($H^{b,l}$ et $H^{b,v}$) et les enthalpies molaires H^l et H^v dans chaque phase est donnée par :

$$H^{b,l} = \frac{H^l}{\sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^M A_{j,i} x_i} \quad [3-21]$$

$$H^{b,v} = \frac{H^v}{\sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^M A_{j,i} y_i} \quad [3-23]$$

3.1.3.3.2 Hypothèse du débit d'éléments massique total constant (CTEMO)

A partir du bilan enthalpique pour tout étage, le changement du débit vapeur d'un étage à un autre peut être dérivé et exprimé comme suit :

$$b_n^v - b_{n+1}^v = \frac{b_{n+1}^v (H_{n+1}^{b,v} - H_n^{b,v}) - b_n^l (H_n^{b,l} - H_{n-1}^{b,l})}{(H_n^{b,v} - H_{n-1}^{b,l})} \quad [3-24]$$

Il s'en suit deux conditions possibles pouvant induire la constance des débits vapeurs en termes d'éléments :

Condition 1 : $H^{b,v} = \text{conste}$ et $H^{b,l} = \text{conste}$

$$\text{Condition 2 : } \frac{(H_{n+1}^{b,v} - H_n^{b,v})}{(H_n^{b,l} - H_{n-1}^{b,l})} = \frac{b_n^l}{b_{n+1}^v} = \text{conste}$$

Il découle de la condition 1 que si le débit liquide b^v est constant, le débit vapeur b^l est constant.

A partir de la condition 2, l'hypothèse d'un débit d'éléments total constant (CTEMO) dans chaque section de colonne est possible si :

- Les chaleurs de vaporisation de l'élément A et B sont identiques,
- La contribution des chaleurs sensibles due au changement de température d'un étage à l'autre est négligeable,
- L'enthalpie de mélange est négligeable,
- L'enthalpie de la réaction est négligeable.

3.1.3.3.3 Méthode de Mac Cabe-Thiele réactive

La méthode de MacCabe-Thiele réactive est basée sur l'hypothèse d'un débit d'éléments total constant (CTEMO) dans chaque section de colonne. C'est un MacCabe-Thiele classique sauf que les débits molaires des constituants L et V sont remplacés par les débits en éléments b^l et b^v , les fractions molaires x et y par W^l et W^v .

L'équation de la courbe opératoire dans la section d'enrichissement (en termes d'éléments) s'écrit :

$$W_{A,n+1}^l = \frac{b_{l,R}^v}{b_{l,R}^l} W_{A,n}^v - \frac{b_A^D}{b_{l,r}^l} W_A^D \quad [3-25]$$

De manière analogue, l'équation de la courbe opératoire dans la section d'épuisement réactive s'exprime comme suit :

$$W_{A,n+1}^l = \frac{b_{l,S}^v}{b_{l,S}^l} W_{A,n}^v - \frac{b_A^B}{b_{l,S}^l} W_A^B \quad [3-26]$$

Les résultats de l'application de la procédure au cas de la production de Benzène et du O-xylène à partir du toluène sont présentés sur la figure 3-10.

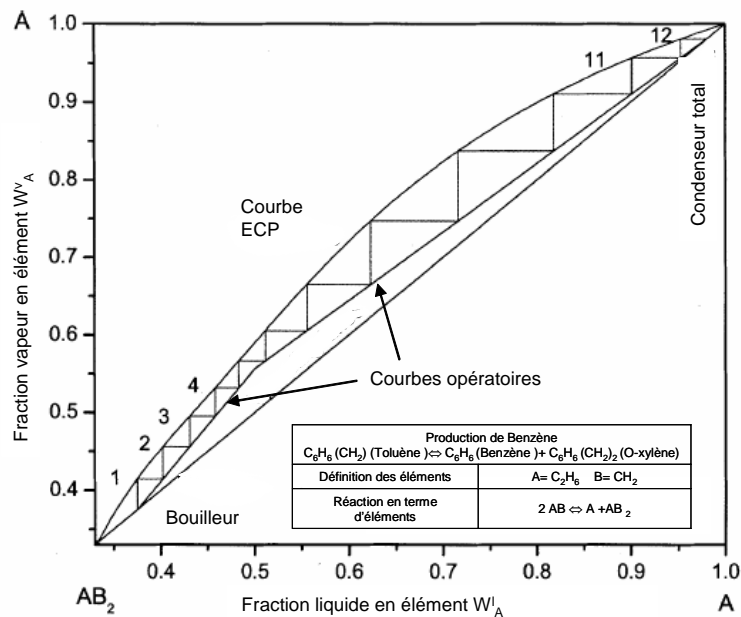


Figure 3-10. Diagramme en éléments de MacCabe-Thiele réactive - production du Benzène

[Daza *et al.*, 2003]

3.1.3.3.4 Méthode de Ponchon – Savarit réactive

La méthode est similaire à la méthode de Ponchon – Savarit classique, sauf que les débits molaires sont remplacés par les débits en éléments, les compositions molaires par les compositions en éléments et les enthalpies molaires des constituants par les enthalpies en termes d'éléments.

Le diagramme enthalpie-composition peut aussi être construit par un calcul séquentiel de point de bulle réactif ($H_{CPE}^{b,v} = f(W_{A,CPE}^v)$, $H_{CPE}^{b,l} = f(W_{A,CPE}^l)$) et des courbes opératoires de chaque section de la colonne.

En combinant les bilans matière et enthalpiques, les courbes opératoires basées sur les éléments et d'autres relations nécessaires pour l'obtention du diagramme de Ponchon – Savarit peuvent être obtenues :

- Dans la section d'enrichissement:

$$H_{n+1}^{b,l} = \Delta D + (\Delta D - H_n^{b,v}) \frac{W_{\Lambda,n+1}^l - W_{\Lambda}^D}{W_{\Lambda}^D - W_{\Lambda,n}^v} \quad [3-27]$$

- Dans la section d'épuisement :

$$H_{n+1}^{b,l} = \Delta B + (\Delta B - H_n^{b,v}) \frac{W_{A,n+1}^l - W_A^B}{W_A^B - W_{A,n}^v} \quad [3-28]$$

- Le bilan enthalpique global : (courbe du bilan enthalpique global)

$$H^{\text{b,global}} = \Delta D + (\Delta B - \Delta D) \frac{W_A^D - W_A}{W_A^D - W_A^B} \quad [3-29]$$

Avec :

$$\Delta D = H_N^{b,v} + (H_N^{b,v} - H_N^{b,D})\mathbf{r}^b \quad [3-30]$$

$$\Delta B = H^{b,B} - q^{b,B} \quad [3-31]$$

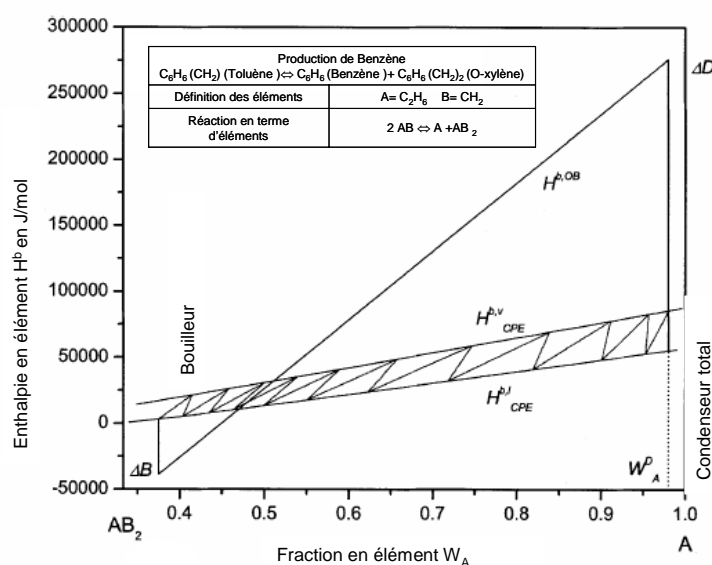


Figure 3-11. Diagramme en éléments de Ponchon et Savarit réactive - production du Benzène [Daza *et al.*, 2003].

Les résultats de l'application de la procédure au cas de la production de Benzène sont présentés sur la figure 3-11.

3.1.3.3.5 Méthode de calcul étage par étage pour les systèmes réactifs à trois éléments

La conception de colonnes de distillation réactive pour les systèmes réactifs à trois éléments doit être réalisée par un calcul étage par étage. La méthode proposée par Daza *et al.* (2003) est basée sur la méthode de Lewis-Matheson [Lewis et Matheson, 1932] adaptée aux systèmes réactifs.

Pour tout système réactif à trois éléments, connaissant la pression opératoire de la colonne, l'alimentation, les spécifications des produits et le taux de reflux, le calcul étage par étage est réalisé de manière récursive à partir du pied de la colonne pour arriver en tête.

- 1- Spécifier les données thermodynamiques relatives au système, la pression opératoire de la colonne, la température, le débit et la composition de l'alimentation ainsi que la composition en éléments au distillat et au résidu. La localisation de l'alimentation doit être également précisée.
- 2- Spécifier le taux de reflux en éléments : r^b

Le calcul commence au premier étage ($n=1$) correspondant au bouilleur $W_{A,n}^1 = W_A^B$ et $b_p^v = b^{v,S}$

- 3- La fraction $W_{A,n}^v$ en équilibre avec $W_{A,n}^1$ est déterminée par calcul de point de bulle réactifs.
- 4- Calculer du débit vapeur et b_{n+1}^v , b_{n+1}^l à partir des bilans matière :

✓ Bilan sur la vapeur à l'étage $n+1$

$$b_{n+1}^v = b_n^v + b_{n+1}^{F,v} \quad [3-34]$$

✓ Bilan total sur l'étage n

$$b_{n+1}^l = b_n^v + b_n^l - b_{n-1}^v - b_n^{F,l} - b_n^{F,v} \quad [3-35]$$

La fraction liquide en élément $W_{j,n+1}^l$ à l'étage $n+1$ est calculée à partir du bilan matière partiel sur l'étage n :

✓ Bilan partiel sur l'étage n

$$W_{j,n+1}^l = (b_n^v W_{j,n}^v + b_n^l W_{j,n}^l - b_{n-1}^v W_{j,n-1}^v - b_n^{F,l} W_{j,n}^{F,l} - b_n^{F,v} W_{j,n}^{F,v}) / b_{n+1}^l \quad [3-36]$$

Cette procédure est répétée en allant à l'étape 3 jusqu'à ce que la composition $W_{A,n}^v$ atteigne la composition W_A^D au distillat. Si cette composition est supérieure à celle ci, alors il faut revenir à l'étape 2 et essayer un autre taux de reflux r^b .

L'application de la procédure au cas de la production du MTBE (avec inerte) est illustrée sur la figure 3-12.

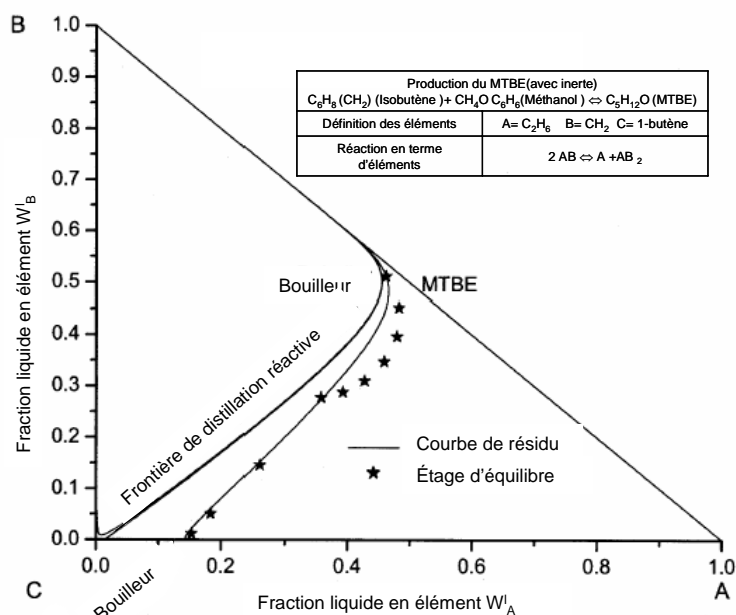


Figure 3-12. Résultats de la méthode de calcul étage par étage (système à 3 éléments) Cas de la production du MTBE (avec inerte). [Daza *et al.*, 2003]

Cette méthode nécessite la connaissance préalable de la structure de la colonne, la position de (ou des) alimentation (s), des compositions et débits au distillat, au résidu et à l'alimentation. Elle permet de fournir les conditions opératoires de taux de reflux permettant d'atteindre ces spécifications et les profils de compositions en éléments dans toute la colonne.

Cette procédure n'est pas limitée au cas d'une colonne à une alimentation mais des colonnes à multiples alimentations peuvent également être étudiées. Cependant, la visualisation graphique en deux dimensions n'est possible que pour le cas de systèmes à 3 éléments.

3.1.3.3.6 Stratégie de conception pour les colonnes hybrides de distillation réactive

La conception de colonnes de distillation réactive hybrides nécessite une méthode de calcul étage par étage avec des calculs de points de bulle réactifs et non réactifs.

Connaissant les spécifications de l'alimentation, du résidu et du distillat, la stratégie de calcul consiste principalement en deux étapes :

- 1- Utiliser la méthode appropriée (graphique ou étage par étage) pour la conception de colonnes entièrement réactives afin d'obtenir la structure de la colonne, le taux de reflux et les profils de compositions.
- 2- Réaliser une analyse de la température et des profils de compositions sur chaque étage réactif. Si la génération par la réaction du constituant clef désiré est négligeable ou négative, alors la réaction

inverse de décomposition du constituants clef peut se produire. Dans ce cas, des étages non réactifs doivent être introduits en utilisant la méthode étage par étage avec des calculs de points de bulle non réactifs.

En résumé, Daza *et al.* (2003) présentent trois méthodes basées sur le concept de l'élément qui peuvent, par un choix judicieux des éléments, traiter des systèmes multiconstituants avec des méthodes graphiques binaires. Ainsi, la méthode de McCabe-Thiele et de Ponchon-Savarit sont deux méthodes graphiques pour la conception de colonnes de distillation entièrement réactive avec des systèmes à deux éléments. Quand le nombre d'éléments est supérieur à deux et/ou une configuration de colonne hybride est nécessaire, le calcul étage par étage par la méthode de Lewis-Matheson est utilisé. Daza *et al.* (2003) ont validé avec succès ces méthodes en les comparant avec les résultats de simulations rigoureuses dans les cas suivants : Production de glycol de Méthylène par hydratation du formaldéhyde, production de benzène, production du MTBE avec ou sans inerte et la synthèse de l'éthanol.

Finalement, on peut remarquer à travers ces méthodes développées par Daza *et al.* (2003), que tant que les concepts utilisés dans la conception de colonnes non réactives sont bien connus, qu'une fois la transformation en éléments du problème est faite, la méthode de conception pour les systèmes réactifs et non réactifs est pratiquement similaire.

3.1.4. Méthodes heuristiques (ou Evolutionnaire)

Les méthodes graphiques traditionnelles basées sur l'analyse des courbes de résidus ou la méthode des points fixes ne fournissent pas suffisamment de détails sur les paramètres de conception du fait qu'elles se basent sur plusieurs hypothèses limitantes. Les méthodes heuristiques [Subawalla et Fair, 1999] permettent d'estimer plusieurs paramètres (pression de la colonne, localisation de l'alimentation et de la zone réactive, taux de reflux, nombre d'étages d'équilibre, etc.).

Ces méthodes fournissent des résultats intéressants et permettent d'étudier la sensibilité du procédé par rapport à différents paramètres, notamment :

- L'utilisation de pré-réacteur : l'intégration d'un pré-réacteur peut améliorer la conversion des réactions équilibrées notamment s'il met en œuvre une grande partie de la conversion de la réaction. La règle suivante est formulée : un pré-réacteur est à utiliser si la vitesse de réaction à 80% de la conversion est supérieure à la moitié de la vitesse de réaction initiale.
- La pression opératoire : la pression de la colonne est située dans l'intervalle entre la pression au condenseur (déterminée par la température du réfrigérant au condenseur) et la pression au bouilleur (fixée par la température de rebouillage et la perte de charge dans la colonne). En général, la pression opératoire dépend des températures de la réaction, de la volatilité relative et de l'effet de la pression sur les azéotropes.
- Localisation de la zone réactive : ce paramètre influence la conversion de la réaction et la pureté des produits. Il s'en suit que la zone réactive doit être située dans la section où la concentration

d'au moins un réactif (le réactif limitant de préférence) est maximale. Par exemple, quand le réactif limitant est le plus volatil et que le produit est lourd, la zone réactive est située vers la tête de la colonne.

- Position de l'alimentation : le choix approprié de la position de l'alimentation doit garantir des concentrations élevées des réactifs dans la zone de réaction : (a) si les réactifs sont les constituants les plus volatils, l'alimentation doit être introduite au pied de la zone réactive (b) si les volatilités des réactifs sont très différentes, plusieurs alimentations peuvent être nécessaires pour assurer des quantités stœchiométriques des réactifs dans la zone réactive.
- Nombre d'étages théoriques : le nombre d'étages peut être estimé par des corrélations (ex. Fenske Underwood).
- Taux de reflux : le taux de reflux minimum peut être déterminé par la méthode de conception à partir des valeurs aux frontières ou la méthode des points fixes. Le reflux opératoire est déterminé suivant la règle de Gilliland (environ $1,3 \times$ le reflux minimum).

L'approche peut être étendue en incorporant des modèles hydrauliques qui prennent en compte la capacité de la colonne en terme de perte de charge et le transfert de matière en terme de rétention liquide, d'aire interfaciale et de coefficient de transfert.

Cette méthode permet d'estimer facilement plusieurs équipements et variables opératoires. Cependant, elle nécessite la connaissance préalable de la structure du procédé.

3.1.5. Méthodes de conception par optimisation

Les méthodes citées précédemment consistent à déterminer une configuration de colonnes faisables permettant d'atteindre un objectif préalablement fixé par l'utilisateur et reposant sur des hypothèses simplificatrices. Leur caractère essentiellement graphique limite leurs applications à des systèmes relativement simples et limitées en nombre de constituants et de réactions. D'autre part, ces méthodes ne proposent pas une configuration de colonne optimale assurant un bon compromis entre performance et coût de fonctionnement.

Dans ce contexte, Ciric et Gu (1994) utilisent une méthode d'optimisation MINLP (Mixed Integer Non Linear programming). Cette méthode repose sur la connaissance des données suivantes : (a) Les caractéristiques de l'alimentation (b) Les objectifs à atteindre en terme de pureté et de taux de récupération (c) les données relatifs au système : Thermodynamique, réaction chimique, etc. (d) les données pour le calcul des coûts du procédé.

Pour minimiser le coût annuel de production, il s'agit d'agir sur des variables entières (nombre d'étages théoriques, position (de ou des) alimentation(s), etc.) et des variables continues (taux de reflux, rétention liquide, quantité de catalyseur, utilités chaudes et froides). Les contraintes consistent aux équations de

matière, d'équilibre, de sommation et d'enthalpie (MESH) dans chaque étage, aux relations de cinétique et aux équations reliant les paramètres du procédé au nombre d'étages.

Cependant, cette méthode nécessite une initialisation pertinente des variables entières ce qui n'est pas toujours une tâche aisée. De plus, ne reposant sur aucune analyse thermodynamique du système étudié, elle ne permet pas d'acquérir de la connaissance sur son comportement. D'où la nécessité de l'associer à une méthode graphique préalable. Frey et Stichlmair (2000) proposent une analyse préalable des courbes de distillation réactive permettant de fournir une initialisation cohérente de la procédure d'optimisation.

3.1.6. Synthèse et étude comparative des méthodes présentées

Les méthodes graphiques, heuristiques et celles basées sur l'optimisation ont déjà démontré leur potentiel dans la conception de procédés de distillation réactive mais ont montré également leurs limitations.

Les tableaux 3-3 et 3-4 récapitulent les différentes méthodes graphiques présentées en distinguant entre les hypothèses, les résultats et les limitations de leurs applications. L'ensemble des méthodes nécessite la connaissance des données thermodynamiques relatives au système (modèle d'équilibre de phase, équilibre de la réaction chimique). Dans le cas de méthodes prenant en compte des réactions contrôlées par la cinétique, les données sur la cinétique de la réaction sont nécessaires. Toutes les méthodes présentées considèrent un modèle d'équilibre au lieu d'un modèle d'étage de non équilibre. D'autre part, toutes ces méthodes considèrent des réactions en phase liquide. Le tableau 3-3 regroupe les méthodes nécessitant des données minimales sur la thermodynamique du système et négligeant les effets thermiques. Le tableau 3-4 regroupe des méthodes nécessitant d'autres données en plus de celles liées à la thermodynamique du système.

Comme l'illustrent ces tableaux, l'ensemble des méthodes diffèrent suivant le degré de précision lié aux hypothèses formulées dans la description du modèle. Plus ces hypothèses sont relaxées, plus le degré de précision et la complexité du modèle sont importants et la description des phénomènes devient plus fine. De cette observation est née l'idée de l'intégration, au sein d'une approche de conception, des différentes méthodes et classes de méthodes qui peuvent être complémentaires en affinant progressivement la connaissance du comportement du système et du procédé à concevoir.

Les méthodes graphiques sont assez flexibles pour la génération de plusieurs configurations pour différents paramètres de conception, permettant au concepteur de les borner dans un domaine réellement accessible. Par ailleurs, la nature graphique de ces méthodes rend plus clair la compréhension des phénomènes mis en jeu. Cependant, l'aspect graphique limite le nombre de constituants et de réactions dans les systèmes traités.

Les méthodes d'optimisation pallient à cette dernière limitation et permettent de résoudre avec succès des problèmes mettant en œuvre des mélanges multi-constituants, multi-réactions et multi-unités. Cependant, des données additionnelles sont nécessaires dans la formulation du problème et des initialisations

inappropriées des variables d'optimisation conduisent à des difficultés de convergence. Les méthodes d'optimisation nécessitent un effort et un temps de calcul beaucoup plus important que les méthodes graphiques.

Les méthodes évolutionnaires proposée par Subawalla et Fair (1999) couvrent avec plus de détail certains aspects de la conception de colonne de distillation réactive. Mais, elles nécessitent une structure prédéfinie du procédé.

L'identification des limitations des méthodes présentées permet de comprendre l'intérêt de développer des méthodologies de conception intégrées qui visent à combiner et fusionner les forces (solidité, avantages) et de surmonter quelques limitations des méthodes de conception. Ces approches globales de conception seront présentées dans la section suivante de ce chapitre.

Tableau 3-3. Récapitulation et comparaison des méthodes graphiques

Méthodes	Références	Hypothèses		Résultats	Limitations - Domaine d'application
		Système réactionnel	Paramètres structurels et opératoires		
Analyse du réseau de courbes de résidus réactifs	Ung et Doherty, 1995 Bessling <i>et al.</i> , 1997	↔	- Colonne 100% réactive	- Lieu des azéotropes et des frontières de distillation - Analyse qualitative de la faisabilité	- Réactions en phase liquide - Colonne 100% réactive - Visualisation graphique en deux dimensions pour $N_C-N_{re}-1 \leq 2$
	Venimadhavan <i>et al.</i> , 1994a	« cinétique »			- Réactions en phase liquide - Colonne 100% réactive - Aspect graphique limite son application aux systèmes à $N_C \leq 3$
	Zhiwen Qi <i>et al.</i> , 2002a, b	« cinétique » dans la phase liquide hétérogène			
Analyse de bifurcation et trajectoires de cascades de flashes	Venimadhavan <i>et al.</i> , 1999 Chadda <i>et al.</i> 2001	« cinétique »	- Colonne 100% réactive - CMO - Débits liquide et vapeur infini	- Lieu des azéotropes et des frontières de distillation - Analyse de nombreuses configurations	- Réactions en phase liquide - Colonne 100% réactive
Analyse des régimes permanents	Pisarenko <i>et al.</i> , 1991 Giessler <i>et al.</i> , 1998, 1999, 2001	↔	- Colonne 100% réactive ou hybride - CMO - Débits liquide et vapeur infini	- Analyse quantitative des produits accessibles (compositions, taux de conversion et taux de récupération) - Régime optimisant le débit du produit et l'avancement global de la réaction - Nombre d'étages nécessaires, - Lieu des plateaux favorables à la réaction.	- Réactions en phase liquide - Hypothèses sévères - Le découplage réaction / séparation peut masquer des phénomènes

↔ : Réaction instantanément équilibrée ; « cinétique » : Réaction contrôlée par la cinétique (Da) ; CMO : débits molaires constants, Therm : effets thermiques non négligés ;
 x_D ; x_B ; x_F : compositions au distillat, bouilleur, alimentation

Tableau 3-4. Récapitulation et comparaison des méthodes graphiques- suite

Méthodes	Références	Hypothèses		Données	Résultats	Limitations - Domaine d'application
		Système réactionnel	Paramètres structurels et opératoires			
Conception à partir des valeurs aux frontières	Barbosa et Doherty 1987c, d Espinosa <i>et al.</i> , 1996	↔	- Colonne 100% réactive - CMO	- Configuration de la colonne - x_F - x_D et x_B	- Analyse de faisabilité - Position de l'alimentation - Condition opératoire (taux de reflux, taux de rebouillage) - Nombre d'étages réactifs et non réactifs	- Réactions en phase liquide - Visualisation graphique en deux dimensions pour $N_C - N_{re} - 1 \leq 2$
	Buzad et Doherty 1994,1995 Okasinski et Doherty 1998 Sanne Melles <i>et al.</i> , 2000	« cinétique »	- Une seule alimentation - Therm			- Réactions en phase liquide - Aspect graphique limite son application aux systèmes à $N_C \leq 3$.
Méthode basée sur le concept « <i>element mass-balance concept</i> »	Daza <i>et al.</i> , 2003	« cinétique »	- colonne 100% réactive ou hybride - Une seule alimentation - CMO	- Configuration de la colonne - position et x_F de (s) alimentation(s) - x_D et x_B	- Position de l'alimentation - Condition opératoire (taux de reflux, taux de rebouillage) - Nombre d'étages réactifs et non réactifs	- Réactions en phase liquide - Aspect graphique limite son application aux systèmes avec un nombre d'éléments $M \leq 3$.
Méthode basée sur les "reactive stage composition lines "	Groemping <i>et al.</i> , 2004	↔	- Une seule alimentation - CMO	- Configuration de la colonne - x_F - x_D et x_B	- Analyse de faisabilité - Condition opératoire (taux de reflux, taux de rebouillage) - Nombre d'étages réactifs et non réactifs	- Réactions en phase liquide - visualisation graphique en deux dimensions pour $N_C - N_{re} - 1 \leq 2$
Méthode de Shortcut basée sur le concept de « <i>cascade difference points</i> »	Lee <i>et al.</i> , 2003	« cinétique »	- Colonne à une alimentation - Therm - stationnaire	- Configuration de la colonne : entièrement réactive ou hybride - x_F - x_D et x_B	- Analyse de faisabilité - Da minimum ou raisonnable pour un taux de reflux donné	- Réactions en phase liquide - Ne fournit pas le nombre d'étages - Aspect graphique limite son application aux systèmes à $N_C \leq 3$.

↔ : Réaction instantanément équilibrée ; « cinétique » : Réaction contrôlée par la cinétique (Da) ; CMO : débits molaires constants, Therm : effets thermiques non négligés ;

x_D ; x_B ; x_F : compositions au distillat, bouilleur, alimentation

3.2. APPROCHES GLOBALES DE CONCEPTION DE PROCÉDES DE DISTILLATION REACTIVE

La conception d'un procédé consiste à analyser sa faisabilité, de spécifier les configurations, les conditions opératoires et la taille des équipements, permettant d'atteindre les objectifs de production et de prendre en compte les considérations économiques et environnementales.

Dans le cas d'un procédé de distillation réactive, les objectifs de production sont généralement formulés en termes de taux de conversion de la réaction chimique, de pureté et de taux de récupération du constituant clé. Au terme de l'approche de conception, la taille des équipements, le taux de reflux, les utilités chaudes et froides nécessaires, les quantités de catalyseurs et les retentions liquides nécessaires sont évalués [Almeida-Rivera *et al.*, 2004].

Un ensemble d'approches de conception a été développé en combinant des méthodes de conception existantes dans la littérature. Nous présentons dans cette section une synthèse bibliographique de ces approches globales de conception.

3.2.1. Stratégie de conception multi-étapes [Almeida-Rivera et Grievink, 2001]

Il s'agit d'une stratégie de conception multi-étapes permettant de réduire la complexité du problème de conception en utilisant une hiérarchie d'espaces de conception avec une augmentation progressive de l'affinement par la conjugaison de méthodes graphiques et d'optimisation.

L'approche de conception de Almeida-Rivera et Grievink (2001) se compose de quatre étapes : formulation, synthèse, analyse de sensibilité et évaluation. Elle repose sur une combinaison hiérarchique d'espaces de conception appelés niveaux de conception. Au fur et à mesure que l'on progresse dans l'approche de conception, les contraintes sur la faisabilité physique des structures et des conditions opératoires limitent la recherche dans l'espace de conception. La figure 3-13 présente un schéma de cette approche.

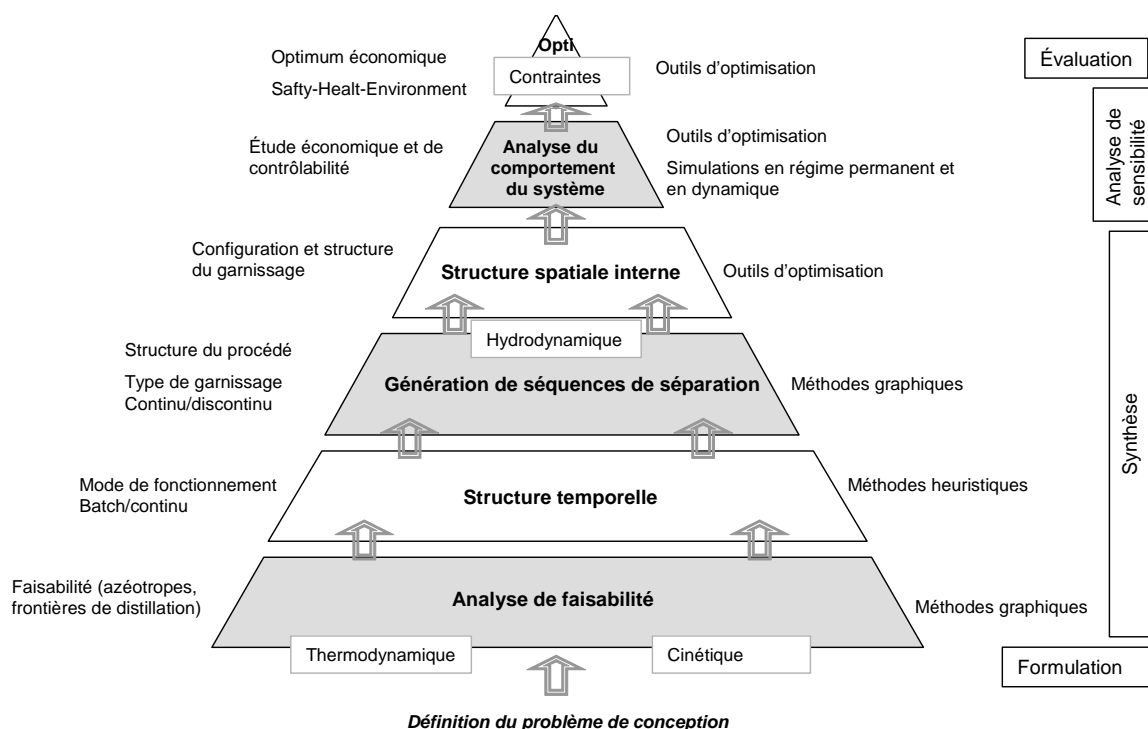


Figure 3-13. Schéma de principe de l'approche de conception (adaptée de Almeida-rivera et grievink (2001)).

Dans l'étape de formulation, les bases de la conception (alimentation, domaine de pureté, mode de production, fenêtres opérationnelles et économiques) sont définies et le modèle thermodynamique, cinétique et hydrodynamique est construit.

L'étape de synthèse se compose de quatre niveaux de conception :

- (1) **Analyse de faisabilité** : Basée sur les méthodes graphiques, la composition des produits accessibles est déterminée pour les variables d'entrée (composition de l'alimentation, nombre de Damköhler, etc.) en intégrant tous les phénomènes en œuvre (frontières de distillation, azéotropes réactifs et non réactifs, etc.). Si le procédé s'avère faisable, on passe au niveau supérieur : « structure temporelle ».
- (2) **Structure temporelle** : le mode opératoire (batch, continu ou semi batch) est sélectionné en se basant notamment sur les besoins de production.
- (3) **Génération de séquences de séparation** : ce niveau est basé sur des méthodes graphiques qui permettent l'identification et l'organisation de séquences faisables de colonnes. Leur structure est estimée (entièrement réactive, hybride ou non réactive) ainsi que le nombre d'unités et leurs connectivités. A ce niveau, le type de garnissage doit être spécifié. Par exemple, Schoenmakers et Bessling [Sundmacher et Kienle, 2003, Chapitre 2] utilisent les caractéristiques physiques et chimiques du système (vitesse de réaction, volatilité relative) pour choisir la configuration des équipements.

- (4) Structure spatiale interne : la structure du procédé issue du niveau précédent constitue un point de départ pour ce niveau. Elle est déterminée par des méthodes d'optimisation. Les variables continues (diamètre de la colonne, surface d'échange, concentration de catalyseur, perte de charge, taux de reflux et de rebouillage) et les variables discrètes (étage de l'alimentation, étages réactifs et non réactifs) sont obtenues. Si la structure du procédé n'est pas attractive du point de vue économique, des hypothèses du niveau 1 peuvent être relaxées.

La troisième étape de cette approche est l'analyse du comportement du procédé : des simulations en régime permanent sont réalisées pour étudier la cinétique, le transfert gaz-liquide, l'hydrodynamique et les multiplicités d'états stationnaires au sein de l'unité. Des simulations dynamiques sont également réalisées pour vérifier la robustesse du procédé en termes de capacité à maintenir la pureté des produits et la conversion dans l'intervalle désiré suite aux perturbations possibles. Si le procédé est contrôlable et économiquement fiable, l'étape suivante est mise en œuvre, sinon des hypothèses du niveau 1 de l'étape de synthèse sont relaxées.

La dernière étape d'évaluation est basée sur des outils d'optimisation. Les différentes options de conception sont étudiées en prenant en compte les aspects de sécurité, de santé et de l'environnement (SHE : Safty-Healt-Environment). Si ces contraintes sont satisfaites, alors, la tâche de conception est terminée, sinon, un compromis entre les aspects économiques et le problème de SHE est nécessaire.

Le point fort de cette approche consiste à considérer les résultats des méthodes graphiques comme structure initiale pour les méthodes d'optimisation. De cette manière, l'effort de calcul devient moins important par la réduction du nombre de variables de conception. Cependant, les méthodes graphiques sur lesquelles se basent cette approche limitent la taille des systèmes (nombre de constituants et/ou de réactions) mis en application.

3.2.2. Approche de conception séquentielle et hiérarchisée [Théry *et al.*, 2005b]

Théry *et al.* (2005b) et Théry (2002) ont développé une approche séquentielle et hiérarchisée pour la conception de colonnes de distillation réactive. La figure 3-14 présente un schéma de principe de l'approche.

A partir de la simple connaissance des propriétés physico-chimiques et thermodynamiques du système, trois étapes successives ont été adoptées: (i) analyse de faisabilité, (ii) synthèse et (iii) conception en introduisant progressivement la complexité et la précision du modèle permettant la conception de la colonne et la spécification de ses paramètres opératoires :

- (1) L'analyse qualitative des réseaux de courbes de résidus réactifs (rRCM) [Barbosa et Doherty, 1987a] a pour objectif de s'assurer que les spécifications fixées par le concepteur sont physiquement réalisables. Elle définit les points singuliers du système, les azéotropes réactifs et les frontières de distillation permettant d'appréhender qualitativement la structure de colonne nécessaire (colonne présentant ou non des sections non réactives, un ou deux plateaux

d'alimentation). La méthode d'analyse des régimes permanents (*'Static Analysis'*) (SA) [Giessler *et al.*, 1998, 1999, 2001] permet d'analyser la faisabilité des colonnes partiellement réactives et de déterminer le taux d'avancement accessible par la réaction, la composition des produits accessibles au distillat et au résidu. Elle fournit des précisions sur la configuration de colonne (approximation du nombre d'étages, localisation et taille de la zone réactive).

- (2) La méthode de dimensionnement à partir des valeurs aux frontières (« *Boundary Value Design* ») (BVD) fournit des informations plus précises sur la configuration et les paramètres opératoires du procédé (taux de reflux minimum et maximum, nombre d'étage théoriques, localisation et nombre de plateaux réactifs, position du plateau d'alimentation). Elle néglige les effets thermiques [Barbosa et Doherty, 1987a], permettant ainsi de découpler les bilans matière et enthalpique et de ne s'appuyer que sur les bilans matière pour générer les profils au sein de la colonne.
- (3) Enfin, les résultats de la méthode BVD sont utilisés pour initialiser les simulations basées sur un modèle d'équations MESH (bilan Matière, équation d'Equilibre, équation de Sommation, bilan enthalpique) permettant de valider le procédé et d'estimer l'impact des effets thermiques sur le design.

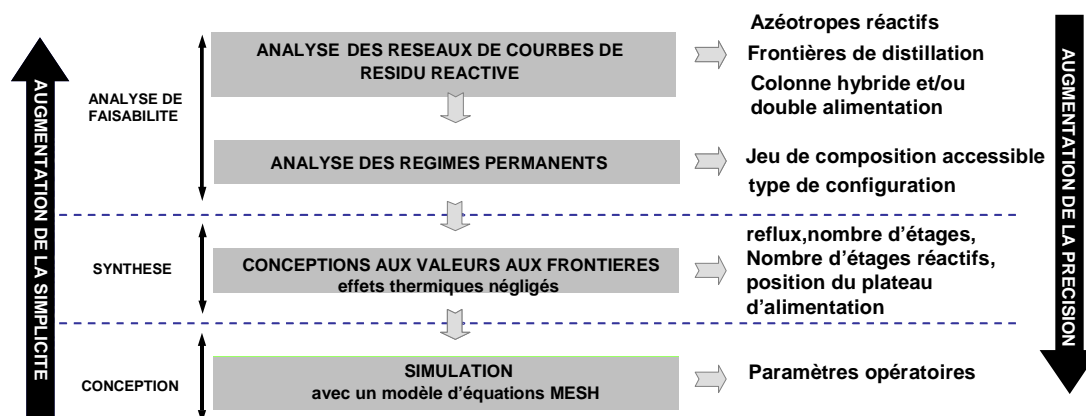


Figure 3-14. Schéma de principe de l'approche de conception de Théry *et al.* (2005b).

Cette approche permet grâce à un degré de complexité progressif, d'obtenir un ensemble d'informations sur le procédé à partir de la simple connaissance des propriétés physico-chimiques et thermodynamiques du système. Chaque étape s'appuie sur les résultats de la précédente en l'affinant et en l'enrichissant de manière séquentielle. Elle a été appliquée avec succès dans le cas de la production du Méthyle acétate et du MTBE (avec ou sans inerte) [Théry *et al.*, 2005b].

Par ailleurs, le caractère graphique des méthodes sur lesquelles s'appuie cette approche, limite son application au cas des systèmes avec $N_c - N_{re} - 1 \leq 2$. D'autre part, l'application de cette approche est limitée aux réactions instantanément équilibrées en phase liquide.

3.2.3. Méthodologie hiérarchique de conception [Huss *et al.*, 2003]

Huss *et al.* (2003) décrivent une hiérarchie de méthodes, de modèles et de techniques de calcul développé pour la conception de colonnes de distillation réactive nécessitant progressivement des données plus sophistiquées et plus fines.

Cette approche se compose de quatre étapes (figure 3-15) :

- (1) La première étape de la procédure repose sur la méthode de conception à partir des valeurs aux frontières [Barbosa et Doherty, 1987c,d]. Tous les étages sont supposés être à l'équilibre chimique et entre phases. Elle permet une analyse de sensibilité du comportement du procédé :

- ◆ Influence de la composition de l'alimentation sur la configuration de la colonne
- ◆ Effet du taux de reflux sur le nombre d'étage réactifs
- ◆ Effet de la pression sur la gamme du taux de reflux faisable et sur le nombre d'étages

A la suite de cette analyse de sensibilité, une configuration de colonne avec ses paramètres opératoires est choisie (composition de l'alimentation, du distillat et du résidu, le taux de reflux, le nombre d'étages, etc.)

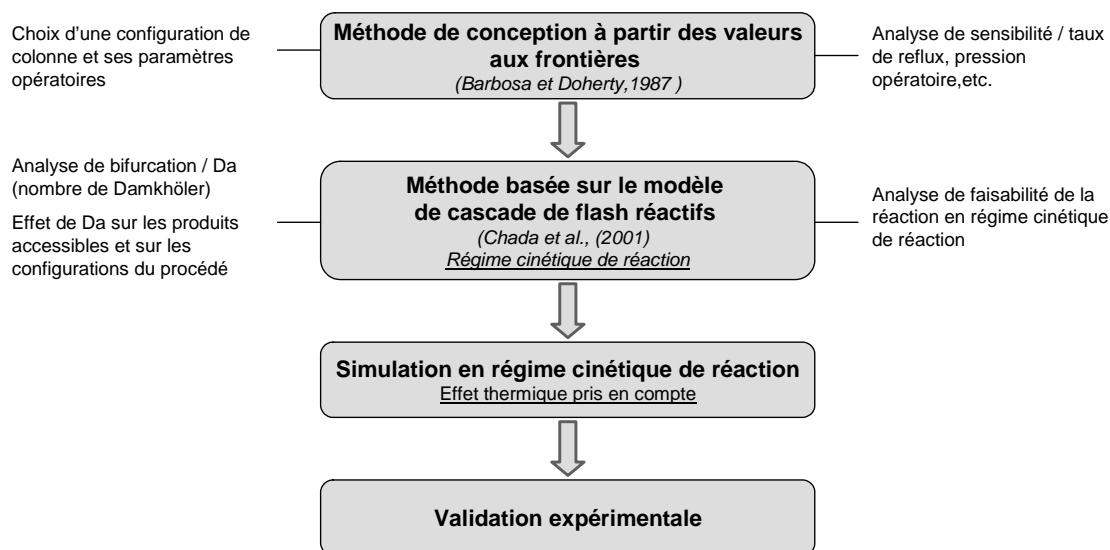
- (2) La deuxième étape est basée sur une analyse de faisabilité de la colonne de distillation réactive considérant la réaction contrôlée par la cinétique en utilisant la méthode Chada *et al.* (2001) basée sur un modèle de cascades de flashes réactifs.

Cette méthode permet de déterminer les points fixes des sections d'épuisement et d'enrichissement en partant des corps purs et des azéotropes et en réalisant une étude de bifurcation avec le nombre de Damköhler (D_a) comme paramètre de continuation. Ceci permet d'étudier l'effet du D_a sur les produits accessibles au distillat et au résidu et sur les configurations faisables.

- (3) L'étape suivante repose sur des simulations basées sur un modèle d'équations MESH prenant en compte les effets thermiques (négligés lors des étapes précédentes) et en considérant la cinétique de réactions. L'initialisation est fournie par la configuration et les paramètres opératoires issues de la première étape.

- (4) La dernière étape est l'étape de validation expérimentale.

Cette approche permet une connaissance progressive du comportement du système, d'abord dans le cas de l'équilibre chimique instantané où une analyse de sensibilité par rapport aux différents paramètres de conception est réalisée et ensuite dans le cas de réactions contrôlées par la cinétique à travers une analyse de faisabilité en utilisant le nombre de D_a comme paramètre de bifurcation. Enfin, les effets thermiques sont pris en compte à l'étape de simulation dont les résultats sont comparés avec des données expérimentales.

Figure 3-15. Schéma de l'approche de conception de Huss *et al.* (2003).

Cette approche a été illustrée dans le cas de la production du méthyle acétate [Huss *et al.*, 2003]. Cependant, elle nécessite une connaissance préalable des produits accessibles au résidu et au distillat, des frontières de distillation et des azéotropes, qui constituent des données nécessaires pour la première étape basée sur la méthode de conception à partir des valeurs aux frontières.

3.2.4. Synthèse des approches présentées

L'approche de Almeida-rivera et Grievink (2001) est la plus globale ; elle traite le problème de conception depuis l'étape de formulation jusqu'à l'étape finale de l'évaluation où les considérations de production, économiques, de sécurité et de l'environnement sont pris en compte. L'approche de Thery *et al.* (2002b) permet de traiter le problème de conception de l'analyse de faisabilité jusqu'à la simulation du procédé mis en œuvre. Des étapes supplémentaires d'évaluation (optimisation) et de validation expérimentales sont à considérer. L'aspect cinétique des réactions équilibrées mises en œuvre doit être également pris en compte au sein de cette procédure de conception. L'approche de Huss *et al.*, (2003) bien qu'elle nécessite une étape préalable d'analyse thermodynamique comme l'analyse des courbes de résidus réactifs (rRCM), permet de prendre en compte l'aspect cinétique des réactions équilibrées et permet, ainsi, d'analyser de manière plus détaillée le comportement du système.

Par ailleurs, les approches de conception présentées précédemment sont toutes basées sur des méthodes graphiques, très précieuses dans l'analyse des procédés de distillation réactive, qui limitent leurs applications par rapport au nombre des constituants et/ou des réactions.

Notons, par ailleurs, que ces approches ne considèrent que des systèmes sièges de réactions en phase liquide.

3.3. CONCLUSION

Dans une première section, nous avons exposé, en premier, les principaux travaux d'extension des méthodes de conception de procédés de distillation conventionnelle aux procédés de distillation réactive.

En second, nous avons présenté les méthodes graphiques usuelles telles que l'analyse des régimes permanents, l'analyse de bifurcation et cascade de flashes réactifs, et les méthodes de McCabe-Thiele et Ponchon-Savarit appliquées aux systèmes réactifs. Nous avons également rappelé les méthodes présentées dans le chapitre précédent à savoir l'analyse du réseau de courbes de résidu réactif et la méthode de conception à partir des valeurs aux frontières étendue aux systèmes réactifs.

En troisième temps, une synthèse des nouvelles méthodes de conception des procédés de distillation a été présentée. Nous avons distingué entre trois groupes de méthodes : méthodes graphiques, méthodes heuristiques et méthodes d'optimisation.

Nous avons présenté en particulier les principales méthodes graphiques récentes datant d'après 2002. Nous avons présenté ainsi en détail les méthodes de Groemping *et al.* (2004), la méthode de Shortcut de Lee *et al.* (2003) et l'approche par éléments de Daza *et al.* (2003). Les méthodes graphiques sont flexibles pour générer plusieurs configurations faisables pour différents paramètres de conception. Ces méthodes diffèrent suivant le degré de précision lié aux hypothèses formulées dans la description du modèle. Une récapitulation des hypothèses, des résultats et des limitations du domaine d'application pour ces différentes méthodes a été présentée. Leur nature graphique, bien qu'elle rende claire la compréhension des phénomènes mis en jeu, limite le nombre de constituants et de réactions dans les systèmes traités.

Les méthodes d'optimisation basées sur des modèles plus rigoureux permettent de surmonter ces limitations en mettant en œuvre des mélanges multi-constituants et multi-réactions. Cependant, des données supplémentaires et préliminaires sont nécessaires dans la formulation du problème et des initialisations appropriées sont indispensables pour éviter les difficultés de convergence.

Les méthodes heuristiques permettent d'estimer rapidement plusieurs aspects structurels et opératoires de la colonne et de réaliser une analyse de sensibilité par rapport à différents paramètres (pression opératoire, localisation de la zone réactive, position de l'alimentation, nombre d'étages théoriques, taux de reflux, rétention liquide, masse de catalyseurs) bien qu'elles nécessitent une structure prédéfinie du procédé.

L'identification des limitations des méthodes présentées a permis de comprendre l'intérêt de développer des approches de conception intégrées qui visent à combiner et fusionner les avantages et de surmonter quelques limitations des méthodes de conception. Ces approches visent à traiter le problème de conception en intégrant le plus d'étapes possibles (formulation, faisabilité, synthèse, optimisation, évaluations et validation expérimentale). Une synthèse bibliographique de ces approches globales de conception a été présentée.

Globalement, cette analyse a révélé l'absence d'investigations pour les systèmes réactifs en phase vapeur.

CHAPITRE 4

EXTENSION DE L'APPROCHE DE CONCEPTION DES PROCEDES DE DISTILLATION REACTIVE AUX SYSTEMES REACTIFS EN PHASE VAPEUR

Chapitre 4. EXTENSION DE L'APPROCHE DE CONCEPTION DES PROCEDES DE DISTILLATION REACTIVE AUX SYSTEMES REACTIFS EN PHASE VAPEUR.....	94
4.1. DEVELOPPEMENT D'UN MODELE GENERAL POUR L'ANALYSE DES SYSTEMES REACTIFS.....	94
4.1.1. Modèle d'évaporation ouverte réactive.....	96
4.1.2. Modèle de condensation ouverte réactive.....	99
4.1.3. Génération des courbes de résidu réactif et des courbes de condensation réactive.....	102
4.2. ANALYSE DES REGIMES PERMANENTS.....	103
4.2.1. Hypothèses et principe	103
4.2.2. Formulation mathématique du modèle	104
4.2.2.1. Bilan dans la réacteur.....	105
4.2.2.2. Bilan dans la colonne de distillation conventionnelle	106
4.2.3. Algorithme de la méthode.....	108
4.2.4. Conclusion	111
4.3. SYNTHESE : CONCEPTION A PARTIR DES VALEURS AUX FRONTIERES	112
4.3.1. Hypothèses de la méthode	112
4.3.2. Génération des profils dans la colonne et mode de calcul.....	113
4.3.2.1. Données nécessaires pour la méthode.....	113
4.3.2.2. Schéma général d'un procédé de distillation réactive et notations adoptées	114
4.3.2.3. Procédure pour la génération des profils de compositions dans la colonne de distillation réactive	115
4.3.2.3.1. Relation reliant le taux de rebouillage et le taux de reflux	115
4.3.2.3.2. Génération des profils dans chaque section de la colonne.....	116
4.3.2.3.3. Vérification de la faisabilité	122
4.3.3. Conclusion	123
4.4. APPLICATION DE L'APPROCHE DE CONCEPTION ETENDUE : EXEMPLE ACADEMIQUE	123
4.4.1. Analyse de faisabilité	123
4.4.1.1. Analyse des courbes de condensation réactive	123
4.4.1.2. Analyse des régimes permanents.....	124
4.4.2. Synthèse : conception à partir des valeurs aux frontières.....	131
4.4.3. Conception : simulation	138
4.5. CONCLUSION	144

Chapitre 4. EXTENSION DE L'APPROCHE DE CONCEPTION DES PROCÉDES DE DISTILLATION REACTIVE AUX SYSTEMES REACTIFS EN PHASE VAPEUR

Résumé

Les méthodes présentées dans la littérature pour la conception de procédés de distillation réactive ont limité leurs applications aux systèmes qui sont le siège de réactions chimiques en phase liquide. C'est pourquoi nous développons dans ce chapitre un modèle mathématique général pour l'analyse d'un système réactif applicable quelque soit la phase dans laquelle a lieu la réaction (liquide et /ou vapeur) et indépendant des modèles utilisés pour la représentation des équilibres entre phases et chimiques et des lois cinétiques. Bien que formulé initialement sans aucune hypothèse relative au type de réactions chimiques, nous nous limiterons par la suite à présenter les modèles de condensation et évaporation ouvertes réactives pour des réactions instantanément équilibrées. Puis nous étendons et/ou adaptons l'approche de conception développée par Théry *et al.* (2002) pour traiter des systèmes siège de réactions chimiques en phase vapeur. On s'intéressera, pour chaque méthode de conception, à l'extension en mettant l'accent sur les spécificités des systèmes réactifs en phase vapeur en terme d'écriture des équations, du mode de calcul et d'analyse.

Ce chapitre s'articule autour de trois sections. La première concerne la formulation du modèle mathématique général et la seconde s'intéresse à l'analyse de faisabilité et à la synthèse des procédés de distillation réactive. Enfin, la troisième section présente l'application sur un exemple académique afin de valider le logiciel développé.

Le travail présenté dans ce chapitre a conduit à ce jour à une communication orale dans un congrès international :

[1] B. Belaisaoui, R. Théry, X.M. Meyer, M. Meyer, V. Gerbaud, X. Joulia, 22-26 **Août 2004**, Feasibility analysis and design of reactive distillation processes involving vapour phase chemical reaction, **17th international congress of chemical and process engineering, Chisa**, Prague, ISBN80-86059-40-5.

L'analyse bibliographique que nous avons présentée dans le chapitre précédent a montré que les recherches concernant la conception des procédés de distillation réactive sont nombreuses. Les méthodes résultantes ont été améliorées et adaptées pour traiter des systèmes réactifs de caractéristiques et de complexité différentes mais qui se produisent toujours en phase liquide.

Dans ce contexte, l'objectif de ce chapitre est d'abord de formuler un modèle mathématique général pour l'analyse des systèmes réactifs en phase liquide et /ou vapeur et ensuite de présenter une approche de conception des procédés de distillation réactive étendue aux systèmes réactifs en phase vapeur. Cette méthodologie est basée sur l'extension et l'adaptation des méthodes constituant l'approche de conception de Théry *et al.* (2002) présentée dans le chapitre précédent et dont le principe est rappelé sur la figure 4-1. On s'intéresse à l'extension des méthodes dédiées à l'analyse de faisabilité et à la synthèse en mettant l'accent sur les spécificités des systèmes réactifs en phase vapeur. L'application de l'approche de conception sur un exemple académique permet d'illustrer les différentes méthodes et de valider le logiciel développé.

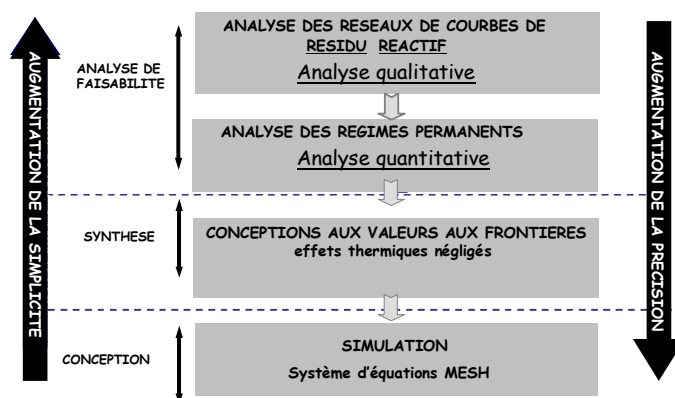


Figure 4-1. Principe de l'approche de conception de Théry *et al.* (2002).

4.1. DEVELOPPEMENT D'UN MODELE GENERAL POUR L'ANALYSE DES SYSTEMES REACTIFS

Considérons le système schématisé sur la figure 4-2. Ce système, constitué de N_c espèces chimiques à une température T et sous une pression P , est supposé être à l'équilibre liquide-vapeur. Il est le siège de N_{re} réactions chimiques instantanément équilibrées et N_{rc} réactions chimiques contrôlées par la cinétique. Ces réactions chimiques peuvent avoir lieu en phase liquide ou en phase vapeur ou en phase liquide-vapeur.

La phase liquide est de composition \mathbf{x} et de rétention U^L . La phase vapeur est de composition \mathbf{y} et de rétention U^V . La composition globale du système est notée \mathbf{z} et sa rétention globale U .

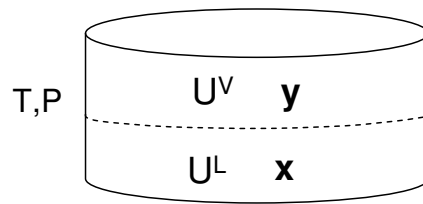


Figure 4-2. Schéma du système réactif considéré.

Les bilans matière global et partiels sur ce système fermé peuvent s'écrire comme suit :

$$U = U^L + U^V \quad [4-1]$$

$$z_i \cdot U = U^L \cdot x_i + U^V \cdot y_i \quad i=1, N_C \quad [4-2]$$

Soit ω la fraction vapeur du système définie par :

$$\omega = \frac{U^V}{U} \quad [4-3]$$

Les bilans matière partiels s'écrivent alors :

$$z_i = (1 - \omega) \cdot x_i + \omega \cdot y_i \quad i=1, N_C \quad [4-4]$$

auxquels, du fait même de la définition des fractions molaires, il convient d'ajouter la contrainte de sommation (ST) :

$$\sum_{i=1}^{N_C} (x_i - y_i) = 0 \quad i=1, N_C \quad [4-5]$$

Notons que pour $\omega=1$, $\mathbf{z} = \mathbf{y}$, la rétention liquide est nulle et le système est à son point de rosée. Pour $\omega=0$, $\mathbf{z} = \mathbf{x}$, la rétention vapeur est nulle et le système est à son point de bulle.

L'équilibre entre phases est supposé atteint, ce qui se traduit par les relations d'équilibre EQ_i suivantes :

$$y_i - K_i \cdot x_i = 0 \quad i=1, N_C \quad [4-6]$$

Dans ces équations, les valeurs des constantes d'équilibre K_i sont calculées par des modèles, notés mK_i , fonction de la température T , de la pression P et des compositions des phases liquide \mathbf{x} et vapeur \mathbf{y} . Ceci se traduit fonctionnellement par les contraintes :

$$K_i - mK_i(T, P, \mathbf{x}, \mathbf{y}) = 0 \quad i=1, N_C \quad [4-8]$$

Dans les paragraphes qui suivent, on écrit les modèles d'évaporation et de condensation ouvertes réactives pour le système considéré (figure 4-2).

4.1.1. Modèle d'évaporation ouverte réactive

Un procédé d'évaporation du système considéré est schématisé sur la figure 4-3. Le système est chauffé en apportant une quantité de chaleur Q . Un débit V de la phase vapeur en équilibre avec la phase liquide est soutiré du système, les phases internes au système étant supposées parfaitement agitées. Les compositions liquides \mathbf{x} , vapeurs \mathbf{y} et la température T évoluent au cours du temps.

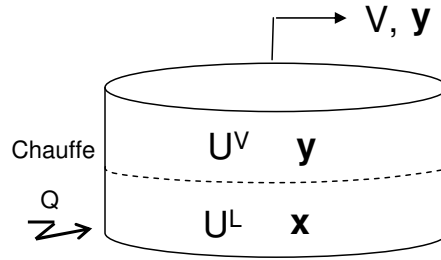


Figure 4-3. Schéma d'un procédé d'évaporation ouverte.

Le bilan de matière global s'écrit comme suit :

$$\frac{dU}{dt} = -V + \sum_{j=1}^{N_{re}} v_{tj} \cdot \frac{d\xi_j}{dt} + \sum_{k=1}^{N_{re}} v_{tk} \cdot \frac{d\xi_k}{dt} \quad [4-9]$$

Les bilans matière partiels s'écrivent quant à eux :

$$\frac{dU \cdot z_i}{dt} = -V \cdot y_i + \sum_{j=1}^{N_{re}} v_{tj} \cdot \frac{d\xi_j}{dt} + \sum_{k=1}^{N_{re}} v_{tk} \cdot \frac{d\xi_k}{dt} \quad i=1, N_C \quad [4-10]$$

Du bilan matière global et des bilans partiels, on obtient :

$$U \cdot \frac{dz_i}{dt} = V \cdot (z_i - y_i) + \sum_{j=1}^{N_{re}} (v_{tj} - v_{tj} \cdot z_i) \cdot \frac{d\xi_j}{dt} + \sum_{k=1}^{N_{re}} (v_{tk} - v_{tk} \cdot z_i) \cdot \frac{d\xi_k}{dt} \quad i=1, N_C \quad [4-11]$$

Dans ces équations, les ξ_j ($j=1, N_{re}$) sont les degrés d'avancement des réactions chimiques supposées instantanément équilibrées et donc pour lesquelles l'équilibre chimique est atteint. Les termes $\frac{d\xi_j}{dt}$ désignent ainsi les vitesses de déplacement des équilibres chimiques, calculées de manière implicite par les relations d'équilibre chimique :

$$K_{\eta_j} - \prod_{i=1}^{N_C} (a_i)^{v_{i,j}} = 0 \quad j=1, N_{re} \quad [4-12]$$

Les valeurs des activités a_i sont calculées par des modèles thermodynamiques, notés ma_i , fonction de la température, de la pression et des fractions molaires des deux phases, ce qui se traduit fonctionnellement par les contraintes :

$$a_i - ma_i(T, P, z) = 0 \quad i=1, N_c \quad [4-13]$$

avec $z = x$ ou y suivant que le constituant i intervenant dans l'équilibre chimique j est en phase liquide ou vapeur.

De même le vecteur de constantes d'équilibre K_r est calculé par un modèle, noté mK_r , fonction uniquement de la température, sans aucune restriction quant à la structure mathématique de ce modèle. Fonctionnellement, nous écrivons alors:

$$K_{rj} - mK_{rj}(T) = 0 \quad j=1, N_{re} \quad [4-14]$$

Pour les réactions chimiques contrôlées par la cinétique, chaque terme de vitesse $\frac{d\xi_k}{dt}$ ($k=1, N_{re}$) est quant à lui calculé de manière explicite à partir de la connaissance de la vitesse de la réaction r_k et de la rétention de la phase dans laquelle se déroule la réaction chimique k , notée U^{Φ_k} . Nous avons ainsi :

$$\frac{d\xi_k}{dt} = r_{v,k}(z, T, P) \cdot U^{\Phi_k} \quad k=1, \dots, N_{re} \quad [4-15]$$

avec $U^{\Phi_k} = U^L$ pour une réaction chimique en phase liquide, $U^{\Phi_k} = U^V$ pour une réaction chimique en phase vapeur et $U^{\Phi_k} = U$ pour une réaction chimique diphasique liquide-vapeur. Les vitesses des réactions sont calculées à partir de lois cinétiques telles que celles présentées dans le chapitre 2 :

$$r_{v,k}(z, T, P) = k_k(T) \cdot \left[\prod_{R=1}^{N_R} a_R^{o_{Rk}} - \frac{1}{K_{rj}(T)} \prod_{P=1}^{N_P} a_P^{o_{Pk}} \right] \quad [2-42]$$

$$\text{Posons : } d\tau = \frac{V}{U} \cdot dt \quad [4-16]$$

τ est une variable de temps adimensionnelle définie par rapport à un procédé d'évaporation. L'équation [4-11] devient alors :

$$\frac{dz_i}{d\tau} = (z_i - y_i) + \sum_{j=1}^{N_{re}} (v_{i,j} - v_{ij} \cdot z_i) \cdot \frac{d\xi_j}{d\tau} \cdot \frac{1}{U} + \sum_{k=1}^{N_{re}} (v_{k,j} - v_{tk} \cdot z_i) \cdot r_{v,k} \cdot \frac{U^{\Phi_k}}{V} \quad i=1, N_c \quad [4-17]$$

Pour les réactions à l'équilibre chimique, on pose :

$$\zeta_j = \frac{d\xi_j}{d\tau} \cdot \frac{1}{U} \quad j=1, N_{re} \quad [4-18]$$

ζ_j est défini comme la vitesse (adimensionnelle) de déplacement de l'équilibre chimique j par unité molaire du système.

Par contre pour chaque réaction k contrôlée par la cinétique, on est amené à définir une vitesse de réaction adimensionnelle égale au rapport de la vitesse de réaction $r_{v,k}$ sur une vitesse de réaction de référence $r_{v,k,ref}$:

$$\Xi_k = \frac{r_{v,k}}{r_{v,k,ref}} \quad k=1, N_{rc} \quad [4-19]$$

afin de faire apparaître les nombres adimensionnels de D_a :

$$D_{a,k}^{\Phi_k} = \frac{U^{\Phi_k}}{V} \cdot r_{v,k,ref} \quad k=1, N_{rc} \quad [4-20]$$

L'équation générique de bilan matière d'un procédé d'évaporation s'écrit finalement :

$$\frac{dz_i}{d\tau} = (z_i - y_i) + \sum_{j=1}^{N_{re}} (v_{i,j} - v_{tj} \cdot z_i) \cdot \zeta_j + \sum_{k=1}^{N_{rc}} D_{a,k}^{\Phi_k} (v_{i,k} - v_{tk} \cdot z_i) \cdot \Xi_k \quad i=1, N_C \quad [4-21]$$

L'**évaporation** est dite **ouverte** si la vapeur est soutirée de manière continue au fur et à mesure de sa formation. Dans ce cas, la rétention dans le système correspond uniquement au liquide ($\Phi=L$) et le procédé est connu sous la dénomination de distillation simple ou distillation de Rayleigh. Nous avons alors $\mathbf{z} = \mathbf{x}$ et l'équation [4-20] s'écrit :

$$\frac{dx_i}{d\tau} = (x_i - y_i) + \sum_{j=1}^{N_{re}} (v_{i,j} - v_{tj} \cdot x_i) \cdot \zeta_j + \sum_{k=1}^{N_{rc}} D_{a,k}^{L_k} (v_{i,k} - v_{tk} \cdot x_i) \cdot \Xi_k \quad i=1, N_C \quad [4-22]$$

Les réactions instantanément équilibrées, et qui satisfont donc les conditions thermodynamiques d'équilibre chimique, peuvent prendre place dans n'importe quelle phase, liquide, vapeur ou liquide-vapeur. Par contre les réactions chimiques contrôlées par la cinétique et ayant lieu en phase vapeur ou liquide – vapeur ne peuvent pas quant à elles être prises en compte du fait même de l'hypothèse d'une rétention vapeur nulle. On comprend alors aisément pourquoi le modèle d'évaporation ouverte est plus particulièrement utilisé pour l'étude des systèmes où les réactions chimiques ont lieu uniquement en phase liquide. Souhaitant développer des outils génériques d'analyse des systèmes réactifs, applicables quelque soit le nombre de réactions chimiques et la phase où elles se déroulent et indépendants des modèles thermodynamiques utilisés pour la représentation des équilibres entre phases et chimiques, nous nous limiterons par la suite à l'étude des systèmes à l'équilibre chimique.

Le modèle d'évaporation ouverte réactive, limité au cas de réactions instantanément équilibrées, est synthétisé dans le tableau 4-1. A pression fixée, le modèle consiste en un système de $(4N_C + 2N_{re} + 1)$ équations algébriques et différentielles à $(4N_C + 2N_{re} + 1)$ inconnues.

Tableau 4-1 : Equations et variables du modèle d'évaporation ouverte réactive

Equations	Variables	Dimension
<p>♦ Bilan matière MB_i :</p> $\frac{dx_i}{d\tau} = (x_i - y_i) + \sum_{j=1}^{N_{re}} (v_{i,j} - v_{ij} \cdot x_i) \cdot \zeta_j \quad i=1, N_C \quad [4-23]$	x	N _C
<p>♦ Equation de sommation ST :</p> $\sum_{i=1}^{N_C} (x_i - y_i) = 0 \quad [4-5]$	T	1
<p>♦ Equilibre entre phases EQ_i :</p> $y_i - K_i \cdot x_i = 0 \quad i=1, N_C \quad [4-6]$	y	N _C
<p>♦ Equilibre chimique (loi d'action de masse) EQ_{rj} :</p> $K_{rj} - \prod_{i=1}^{N_C} (a_i)^{v_{i,j}} = 0 \quad j=1, N_{re} \quad [4-12]$	ζ	N _{re}
<p>♦ Equations constitutives - Modèles thermodynamiques :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Constantes d'équilibre entre phases $K_i - mK_i(T, P, \mathbf{x}, \mathbf{y}) = 0 \quad i=1, N_C \quad [4-8]$	K	N _C
<ul style="list-style-type: none"> - Activités $a_i - ma_i(T, P, \mathbf{x}, \mathbf{y}) = 0 \quad i=1, N_C \quad [4-13]$	a	N _C
<ul style="list-style-type: none"> - Constante d'équilibre chimique $K_{rj} - mK_{rj}(T) = 0 \quad j=1, N_{re} \quad [4-14]$	K_r	N _{re}
Total	Total	4N _C + 2N _{re} + 1

L'intégration du modèle d'évaporation ouverte réactive pour une condition initiale donnée **x**(0) fournit l'évolution au cours du temps de la composition de la phase liquide **x**(t), dénommée courbe de résidu réactif. L'évolution au cours du temps de la composition de la phase vapeur **y**(t) est la courbe de distillat réactif. Un réseau de courbes de résidu réactif est un ensemble de courbes de résidu réactif obtenues pour différentes compositions initiales de la phase liquide.

4.1.2. Modèle de condensation ouverte réactive

Un procédé de condensation du système considéré est schématisé sur la figure 4-4. Le système est refroidi en soutirant une quantité de chaleur notée Q. Un débit L de la phase liquide en équilibre avec la phase vapeur est soutirée du système. Les compositions liquides **x**, vapeurs **y** et la température T évoluent au cours du temps.

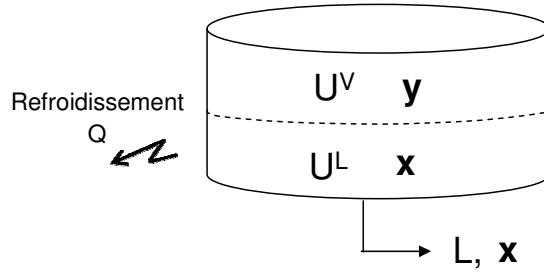


Figure 4-4. Schéma d'un procédé de condensation.

L'écriture des bilans de matière global et partiels, nous permet d'aboutir à une équation similaire à celle décrivant un procédé d'évaporation ouverte :

$$\frac{dz_i}{d\tau'} = (z_i - x_i) + \sum_{j=1}^{N_{re}} (v_{i,j} - v_{tj} \cdot z_i) \cdot \frac{d\xi_j}{d\tau'} \cdot \frac{1}{U} + \sum_{k=1}^{N_{re}} (v_{i,k} - v_{tk} \cdot z_i) \cdot r_k \cdot \frac{U^{\Phi_k}}{V} \quad i=1, N_C \quad [4-24]$$

$$\text{avec : } d\tau' = \frac{L}{U} \cdot dt \quad [4-25]$$

τ' est une variable de temps adimensionnelle définie par rapport à un procédé de condensation.

$$\text{Posons : } \zeta_j' = \frac{d\xi_j}{d\tau'} \cdot \frac{1}{U} \quad j=1, N_{re} \quad [4-26]$$

L'équation générique de bilan matière d'un procédé de condensation s'écrit finalement :

$$\frac{dz_i}{d\tau'} = (z_i - x_i) + \sum_{j=1}^{N_{re}} (v_{i,j} - v_{tj} \cdot z_i) \cdot \zeta_j' + \sum_{k=1}^{N_{re}} D_{a,k}^{\Phi_k} (v_{i,k} - v_{tk} \cdot z_i) \cdot \Xi_k \quad i=1, N_C \quad [4-27]$$

La **condensation** est dite **ouverte** si le liquide est soutiré de manière continue au fur et à mesure de sa formation. Dans ce cas la rétention dans le système correspond uniquement à la phase vapeur ($\Phi=V$). Nous avons alors $\mathbf{z} = \mathbf{y}$ et les équations de bilan matière partiels [4-24] s'écrivent :

$$\frac{dy_i}{d\tau'} = (y_i - x_i) + \sum_{j=1}^{N_{re}} (v_{i,j} - v_{tj} \cdot y_i) \cdot \zeta_j' + \sum_{k=1}^{N_{re}} D_{a,k}^{V_k} (v_{i,k} - v_{tk} \cdot y_i) \cdot \Xi_k \quad i=1, N_C \quad [4-28]$$

Comme pour le modèle d'évaporation ouverte réactive, les réactions instantanément équilibrées, et qui satisfont donc les conditions thermodynamiques d'équilibre chimique, peuvent prendre place dans la phase liquide et /ou vapeur. Par contre les réactions chimiques contrôlées par la cinétique et ayant lieu en phase liquide ou en phase liquide et vapeur ne peuvent pas quant à elles être prises en compte du fait même de l'hypothèse d'une rétention liquide nulle. Le modèle de condensation ouverte apparaît ainsi plus particulièrement adapté à l'étude des systèmes où les réactions chimiques ont lieu uniquement en phase vapeur. Comme nous l'avons déjà mentionné, l'objectif est de se doter d'outils génériques d'analyse des systèmes réactifs, applicables quelque soit le nombre de réactions chimiques et la phase où

elles se déroulent et indépendants des modèles thermodynamiques utilisés pour la représentation des équilibres entre phases et chimiques. C'est la raison pour laquelle le modèle de condensation ouverte réactive développé est limité au cas de réactions instantanément équilibrées.

Le modèle de condensation ouverte réactive est synthétisé dans le tableau 4-2. Ce modèle consiste, à pression fixée, en un système de $(4N_C + 2N_{re} + 1)$ équations algébriques et différentielles à $(4N_C + 2N_{re} + 1)$ inconnues.

Tableau 4-2 : Equations et variables du modèle de condensation ouverte réactive

Equations	Variables	Dimension
<p>♦ Bilan matière :</p> $\frac{dy_i}{d\tau} = (y_i - x_i) + \sum_{j=1}^{N_{re}} (v_{i,j} - v_{ij} \cdot y_i) \cdot \zeta_j \quad i=1, N_C \quad [4-29]$	y	N_C
<p>♦ Equation de sommation ST :</p> $\sum_{i=1}^{N_C} (x_i - y_i) = 0 \quad [4-5]$	T	1
<p>♦ Equilibre entre phases EQ_i :</p> $y_i - K_i \cdot x_i = 0 \quad i=1, N_C \quad [4-6]$	x	N_C
<p>♦ Equilibre chimique (loi d'action de masse) EQ_{rj} :</p> $K_{rj} - \prod_{i=1}^{N_C} (a_i)^{v_{i,j}} = 0 \quad j=1, N_{re} \quad [4-12]$	ζ	N_{re}
<p>♦ Equations constitutives - Modèles thermodynamiques :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Constantes d'équilibre entre phases $K_i - mK_i(T, P, \mathbf{x}, \mathbf{y}) = 0 \quad i=1, N_C \quad [4-8]$	K	N_C
<ul style="list-style-type: none"> - Activités $a_i - ma_i(T, P, \mathbf{x}, \mathbf{y}) = 0 \quad i=1, N_C \quad [4-13]$	a	N_C
<ul style="list-style-type: none"> - Constante d'équilibre chimique $K_{rj} - mK_{rj}(T) = 0 \quad j=1, N_{re} \quad [4-14]$	K_r	N_{re}
Total	Total	$4N_C + 2N_{re} + 1$

Comme on peut le constater par comparaison des équations des tableaux 4-1 et 4-2, seules les équations de bilans matière différencient les modèles de condensation et d'évaporation ouvertes réactives. Il suffit ainsi de substituer x_i par y_i et inversement au niveau des bilans matière pour basculer d'un modèle à l'autre.

L'intégration du modèle de condensation ouverte réactive pour une condition initiale donnée $\mathbf{y}(0)$ fournit l'évolution au cours du temps de la composition de la phase vapeur $\mathbf{y}(t)$, dénommée courbe de

condensation réactive. L'évolution au cours du temps de la composition de la phase liquide $\mathbf{x}(t)$ est la courbe de condensat réactif. Le réseau de courbes de condensation réactive est l'ensemble de courbes de condensation réactive pour différentes compositions initiales de la phase vapeur.

4.1.3. Génération des courbes de résidu réactif et des courbes de condensation réactive

Pour la suite, par souci de simplification, nous considérons un système siège d'une seule réaction instantanément équilibrée de type $R_1 + R_2 \leftrightarrow P$. Le produit P est le constituant le plus lourd du système, le réactif R_2 est le plus volatil. La réaction peut avoir lieu en phase liquide ou en phase vapeur.

Si la réaction a lieu en phase liquide, seul le réseau de courbes de résidu réactif est généré. Par contre, si la réaction a lieu en phase vapeur c'est le réseau de courbes de condensation réactive qui est généré.

Partant d'un système à l'équilibre physique et chimique, l'intégration des deux systèmes d'équations algèbre – différentielles pour des valeurs de la variable indépendante de temps appartenant à l'intervalle $[0 ; +\infty]$ permet de générer les courbes de résidu et de condensation réactifs. Afin de générer les courbes dans le sens inverse, une nouvelle variable « sens » est défini. Cette variable prend la valeur $+1$ pour l'intégration directe et -1 pour l'intégration inverse.

Les équations différentielles utilisées pour la génération des courbes s'écrivent alors :

- Résidu réactif :

$$\frac{dx_i}{d\tau} = [(x_i - y_i) + (v_i - v_t \cdot x_i) \cdot \zeta] \cdot (\text{sens}) \quad i=1, N_c \quad [4-30]$$

- Condensation réactive :

$$\frac{dy_i}{d\tau} = [(y_i - x_i) + (v_i - v_t \cdot y_i) \cdot \zeta'] \cdot (\text{sens}) \quad i=1, N_c \quad [4-31]$$

La figure 4-5 illustre la génération d'une courbe de résidu réactif et d'une courbe de condensation réactive.

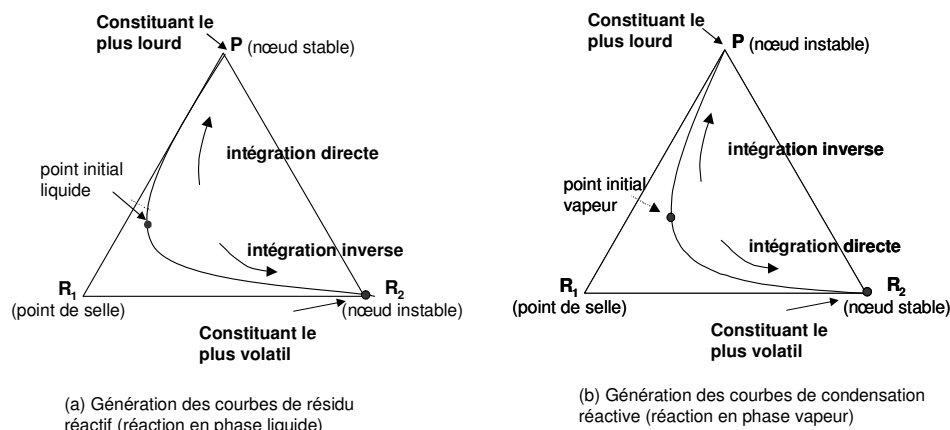


Figure 4-5. Génération d'une courbe de résidu réactif et d'une courbe de condensation réactive.



- Dans un **procédé d'évaporation ouverte**, et conformément au phénomène physique, les constituants les plus volatils s'évaporent les premiers. Une courbe de résidu réactif se dirige alors vers le constituant le plus lourd qui est alors le nœud stable du réseau de courbes.
- Dans un **procédé de condensation ouverte**, et conformément au phénomène physique, les constituants les moins volatils se condensent les premiers. Une courbe de condensation réactive se dirige alors vers le constituant le plus volatil qui est alors le nœud stable du réseau de courbes.

4.2. Analyse des régimes permanents

L'analyse des régimes permanents constitue la deuxième méthode préconisée dans l'analyse de faisabilité. Cette méthode permet d'apporter des informations d'ordre quantitatif et permet d'analyser la faisabilité de colonnes hybrides i.e possédant des sections de réaction et de séparation pure.

4.2.1. Hypothèses et principe

Les hypothèses de la méthode d'analyse des régimes permanents [Serafimov *et al.*, 1999] peuvent être formulées comme suit :

- la colonne opère en régime permanent,
- une efficacité infinie de la colonne par rapport aux conditions offertes à la réaction et à la séparation :
 - un nombre infini de plateaux sur lesquels l'équilibre liquide vapeur est atteint,
 - les débits liquides et vapeurs sont infinis,
 - les conditions offertes à la réaction chimique (rétention ou quantité de catalyseur) ne limitent pas la conversion de la réaction.

Ces hypothèses restent valables dans le cas de réactions en phase vapeur et permettent de considérer un procédé de distillation réactive comme la juxtaposition de deux opérations successives (figure 4-6) :

- Une étape de réaction ayant lieu en phase vapeur ou liquide et durant laquelle le mélange initial de composition \mathbf{z}_F est transformé en un mélange « pseudo - initial » de composition \mathbf{z}_F^* . Grâce au couplage entre la réaction et la séparation, l'avancement de la réaction peut excéder l'avancement maximal accessible à l'équilibre chimique.
- Une étape de séparation de ce mélange dans une colonne de distillation classique où les profils de compositions sont représentés par les courbes de distillation non réactive caractérisant un fonctionnement à reflux infini (chapitre 2 section 2.1.2.3) [Kiva *et al.*, 2003].

$$\mathbf{x}_n \xrightarrow{\text{ELV}_n} \mathbf{y}_n = \mathbf{x}_{n-1} \quad n=1, \text{NET} \quad [2-18]$$

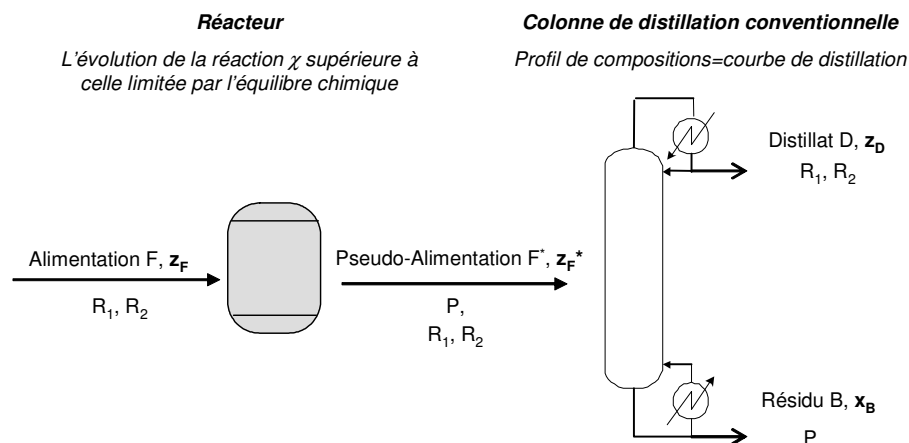


Figure 4-6. Analyse des régimes permanents - décomposition du procédé de distillation réactive en deux étapes : la réaction et la séparation (Cas d'une réaction de la forme $R_1 + R_2 \leftrightarrow P(\text{lourd})$).

4.2.2. Formulation mathématique du modèle

On considère un système à N_C constituants et siège de N_{re} réactions chimiques équilibrées et nous écrivons les bilans matière global et partiels dans le réacteur et dans la colonne de distillation conventionnelle.

4.2.2.1. Bilans sur le réacteur

Le bilan matière global et partiels dans le réacteur s'écrivent :

Bilan matière global :

$$F^* = F + \sum_{j=1}^{N_r} v_{ij} \cdot \chi_j \quad [4-32]$$

Bilans matière partiels :

$$F^* \cdot z_{i,F^*} = F \cdot z_{i,F} + \sum_{j=1}^{N_r} v_{ij} \cdot \chi_j \quad i=1, N_C \quad [4-33]$$

χ_j exprime l'évolution de chaque réaction j dans le système.

A partir des équations de bilan matière global et partiels, on obtient la relation suivante qui représente l'ensemble des points pouvant être atteint par le système \mathbf{z}_{F^*} du fait des réactions chimiques à partir d'une composition initiale donnée \mathbf{z}_F .

$$z_{i,F^*} = \frac{1}{1 + \sum_{j=1}^{N_r} v_{ij} \cdot \zeta_j} z_{i,F} + \frac{\sum_{j=1}^{N_r} v_{ij} \cdot \zeta_j}{1 + \sum_{j=1}^{N_r} v_{ij} \cdot \zeta_j} \quad i=1, N_C \quad [4-34]$$

Cette équation est paramétrée en $\zeta_j = \frac{\chi_j}{F}$ qui exprime la vitesse de l'avancement de la réaction j par unité de mole de l'alimentation F .

Dans le cas particulier **d'une seule réaction chimique**, l'équation 4-34 peut être réarrangée comme suit :

$$z_{i,F^*} - z_{i,F} = v_t \cdot \zeta \cdot \left(\frac{v_i}{v_t} - z_{i,F^*} \right) \quad i=1, N_C \quad [4-35]$$

Cette équation montre bien l'alignement des points F , F^* et δ_R de coordonnées respectives \mathbf{z}_F , \mathbf{z}_{F^*} et

$\frac{\mathbf{v}}{v_t}$ dans l'espace de compositions. δ_R est appelé le pôle de la réaction (« reactive difference point »)

(RDP) (figure 4-8). Ce pôle est rejeté à l'infini dans le cas où $v_t = 0$ et les DIC sont toutes parallèles à l'axe opposé au sommet du produit P (dans le cas de réaction de type $R_1 + R_2 \leftrightarrow P$).

Ces points appartiennent à la droite d'interaction chimique (DIC) définie à l'origine par Giessler *et al.*, (1999). Il s'ensuit que toutes les droites associées à différentes compositions initiales, point F , sont concourantes au point δ_R .

Le **taux de conversion** de la réaction par rapport à un constituant clé s'exprime en fonction de l'évolution de la réaction χ , comme suit :

$$\mathfrak{X} = \frac{v_{\text{ref}} \cdot \chi}{F \cdot z_{\text{ref}}} \quad [4-36]$$



➤ Dans le cas de **réactions en phase liquide**, l'alimentation du réacteur est un liquide ($\mathbf{z_F}=\mathbf{x_F}$) et le mélange en sortie du réacteur, appelé pseudo alimentation et qui alimente la colonne de distillation conventionnelle, est supposé être à son point de bulle ($\mathbf{z_{F^*}}=\mathbf{x_{F^*}}$).

➤ Dans le cas de **réactions en phase vapeur**, l'alimentation du réacteur est une vapeur ($\mathbf{z_F}=\mathbf{y_F}$) et le mélange en sortie du réacteur, appelé pseudo alimentation et qui alimente la colonne de distillation conventionnelle, est supposé être à son point de rosée ($\mathbf{z_{F^*}}=\mathbf{y_{F^*}}$).

4.2.2.2. Bilans sur la colonne de distillation conventionnelle

Dans ce paragraphe, nous explicitons les équations utilisées par la suite dans la description de la procédure de la méthode.

Bilan matière global dans la colonne de distillation conventionnelle :

$$F^* = B + D \quad [4-37]$$

Bilans matière partiels :

$$F^* z_{i,F^*} = B x_{i,B} + D z_{i,D} \quad i=1, N_C \quad [4-38]$$

Il s'ensuit que les points F^* , D et B sont alignés dans l'espace de composition. On appellera cette droite la droite du bilan matière (DMB).

On définit ainsi le **taux de récupération** au distillat τ_D et au résidu τ_B comme suit :

$$\tau_{i,D} = \frac{z_{i,D} \cdot D}{z_{i,D} \cdot D + x_{i,B} \cdot B} = \frac{z_{i,D}}{z_{i,D} + x_{i,B} \cdot K_B} \quad i=1, N_C \quad [4-39]$$

$$\tau_{i,B} = \frac{x_{i,B} \cdot B}{z_{i,D} \cdot D + x_{i,B} \cdot B} = \frac{x_{i,B}}{x_{i,B} + z_{i,D} \cdot K_D} \quad i=1, N_C \quad [4-40]$$

avec : $K_D=D/B$ et $K_B=B/D$.

pour une pureté de produit d'intérêt fixée au distillat ou au résidu, on cherchera à maximiser K_D et K_B respectivement. On obtiendra alors le maximum du produit de la qualité fixée.

A partir des bilans matière global et partiels, on peut exprimer les compositions au distillat et au résidu en fonction des paramètres K_B et K_D et de la pseudo composition z_{F^*} :

$$z_{i,D} = (1 + K_B) \cdot z_{i,F^*} - K_B \cdot x_{i,B} \quad i=1, N_C \quad [4-41]$$

$$x_{i,B} = (1 + K_D) \cdot z_{i,F*} - K_D \cdot z_{i,D} \quad i=1, N_c \quad [4-42]$$

L'interaction entre la réaction et la séparation s'exprime par le produit du taux de récupération du(des) produit(s) d'intérêt et du taux de conversion de la réaction.

$$\mathfrak{S}_D = \mathfrak{R} \cdot \tau_D \quad [4-43]$$

$$\mathfrak{S}_B = \mathfrak{R} \cdot \tau_B \quad [4-44]$$

Ce paramètre, qu'on note \mathfrak{S}_D ou \mathfrak{S}_B suivant la définition du taux de récupération, caractérise les **performances du procédé** de distillation réactive. Il représente le rapport entre la quantité de produit d'intérêt obtenue dans le courant principal (distillat ou résidu) et la quantité maximale de produit accessible.

4.2.2.2.1 Génération des profils de compositions dans la colonne

La génération des profils de compositions dans la colonne se fait en alternant des calculs de courbe de points de bulle ou de rosée non réactif et des bilans matière à reflux infini.

Suivant la phase de réaction liquide ou vapeur, l'alimentation sera respectivement liquide ou vapeur.

La figure 4-7 récapitule la procédure générale développée pour la génération des profils dans la colonne et la détermination de la composition au résidu B et au distillat D.

C'est à partir de la pseudo alimentation issue du réacteur correspond à la composition du plateau d'alimentation n que la procédure de génération des profils de compositions dans la colonne commence. Nous commentons ci-dessus la méthode dans la cas de réactions en phase vapeur.



➤ Dans le cas de **réactions en phase vapeur**, la pseudo alimentation étant une vapeur saturée ($y_{F*} = y_n$), la génération du profil de compositions dans la **section d'enrichissement** commence par un calcul de bilan à reflux infini pour déterminer la composition liquide à l'étage supérieur x_{n-1} . Un calcul de point de bulle permet alors d'obtenir la composition vapeur en équilibre y_{n-1} . La séquence se poursuit jusqu'à non évolution des compositions, la composition au distillat est ainsi atteinte.

La génération du profil de compositions dans la **section d'épuisement** commence par un calcul de point de rosée qui permet de déterminer la composition liquide en équilibre x_n . Par le bilan à reflux infini, la composition vapeur issue de l'étage inférieur est calculée y_{n+1} . La séquence se poursuit jusqu'à non évolution des compositions, la composition au résidu est ainsi atteinte.

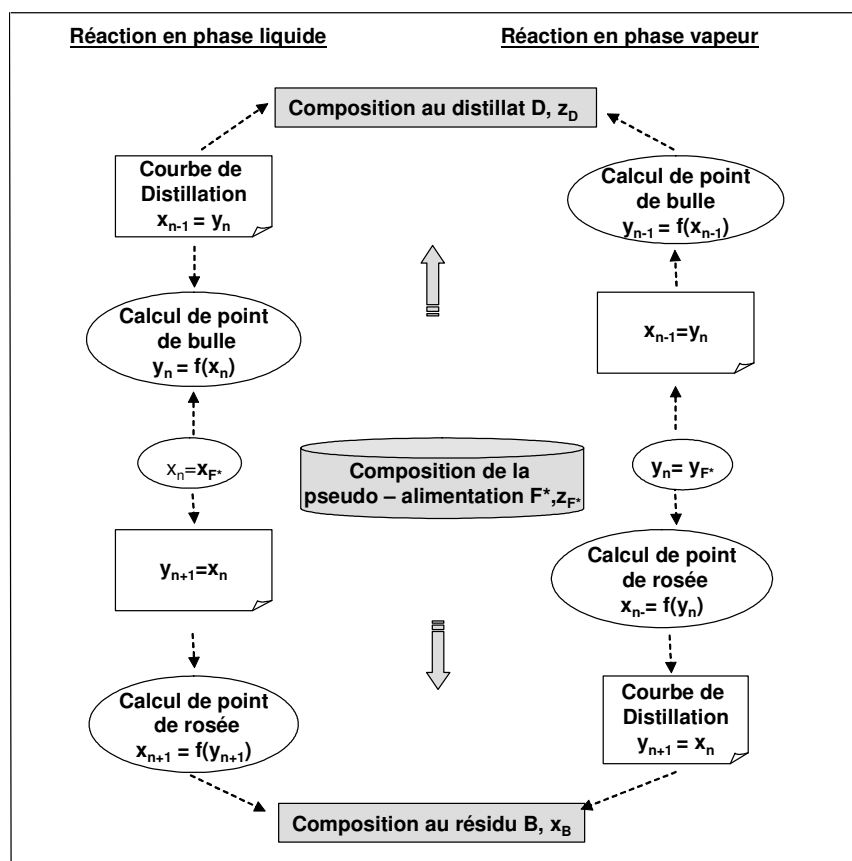


Figure 4-7. Procédure générale développée pour la génération des trajectoires au sein de la colonne.

4.2.3. Algorithme de la méthode

Par souci de clarté, la procédure sera illustrée dans le cas d'un système siège d'une seule réaction équilibrée de type : $R_1 + R_2 \rightleftharpoons P$.

La méthode vise à déterminer les régimes faisables maximisant la conversion de la réaction et le taux de récupération du produit d'intérêt dans le courant principal (distillat ou résidu). L'algorithme de la méthode consiste alors, pour différentes compositions de l'alimentation et en se fixant une évolution maximale χ_{\max} de la réaction, à obtenir un ensemble de points de fonctionnement en régime permanent qui permettent de maximiser le rapport K_B (respectivement K_D) suivant que le produit est récupéré au résidu (respectivement au distillat).

Si les réactifs sont en proportions stoechiométriques, χ_{\max} est égal au débit molaire partiel des réactifs. Dans le cas contraire, χ_{\max} est égal au débit molaire partiel du réactif en défaut.

Le schéma sur la figure 4-9 schématise l'algorithme général de la méthode quelque soit la phase de la réaction.

1^{ème} étape : Calcul de la pseudo - composition initiale z_{F^*} correspondant à l'évolution maximale de la réaction χ_{\max} (équation [4-35]).

L'évolution maximale de la réaction correspond à l'alimentation notée F^*_{\max} sur la figure 4-8.

Dans la suite, la procédure sera illustrée pour une évolution de la réaction quelconque notée F^* sur la figure 4-8 et qui se situe sur la droite d'interaction chimique reliant le pôle de la réaction δ_R et l'alimentation du réacteur notée F .

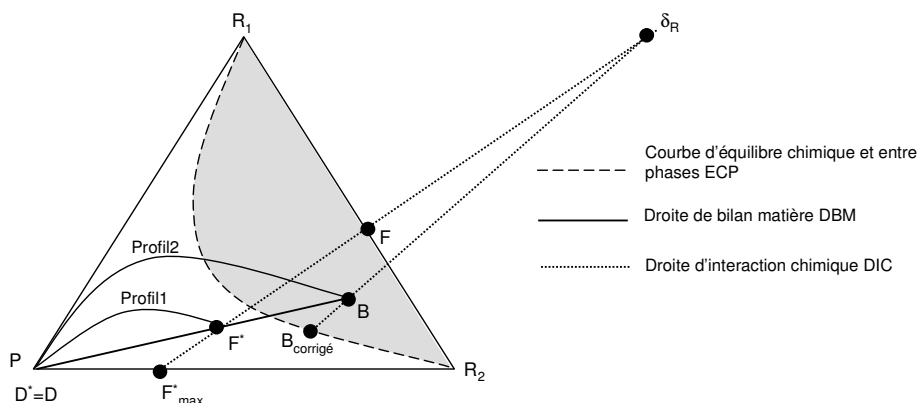


Figure 4-8 . Diagramme illustratif de l'analyse des régimes permanents pour une réaction de type $R_1 + R_2 \rightleftharpoons P$ – cas où le produit est récupéré au distillat.

2^{ème} étape : Détermination d'une trajectoire faisable optimale dans la colonne de distillation - faisabilité du point de vue de la séparation

Deux cas de figures se présentent, le cas où le produit P est récupéré au distillat et le cas où le produit P est récupéré au résidu. La procédure sera illustrée dans le cas où le produit est récupéré au distillat (figure 4-8).

Le profil de compositions dans la colonne est généré à partir du point F^* vers le distillat D^* qui correspond au produit P pur, le profil 1 est ainsi obtenu. La composition du résidu B associé au distillat D^* de composition x_{D^*} qui maximise le rapport K_D (car le produit est récupéré au distillat) est obtenue par la droite de bilan matière DBM (équation [4-38]).

Le profil dans la colonne allant du résidu B vers le distillat D est généré. Ce profil 2 est le profil final de compositions dans toute la colonne.

La séparation est considérée comme faisable, si les deux profils 1 et 2 appartiennent au même domaine de distillation, autrement dit, si le point D est confondu avec le point D^* . Sinon, le rapport K_D est diminué.

3^{ème} étape : Vérification de la faisabilité du point de vue de la réaction.

Au cours du tracé de la trajectoire, un test est réalisé sur la composition de chaque étage pour évaluer les conditions offertes à la réaction chimique sur chacun des plateaux.



➤ Dans le cas de **réactions en phase liquide**, le test de faisabilité par rapport à la réaction est réalisé sur la composition liquide de chaque étage ; ce test est réalisé sur la composition vapeur de chaque étage dans le cas de **réactions en phase vapeur**.

Cette condition de faisabilité peut être formulée comme suit :

♦ Un plateau est favorable à la réaction si l'avancement adimensionnel de la réaction, défini par l'équation suivante :

$$\zeta = \frac{(z_i - z_i^{eq})}{(z_i^{eq} v_t - v_i)} \quad i = 1, N_c \quad [4-45]$$

est positif.

Avec : \mathbf{z} la composition au plateau considéré

\mathbf{z}^{eq} la composition vérifiant l'équilibre chimique et entre phases obtenue par un calcul de point de bulle ou de rosée réactif suivant la phase de réaction, en partant de la composition \mathbf{z} .

S'il n'existe pas de plateau réactif favorable à la production du produit P, alors l'opération est jugée infaisable du point de vue de la réaction. Dans ce cas, il faut revenir à **l'étape 1** et diminuer la valeur de l'évolution de la réaction χ . Sinon l'opération est jugée faisable du point de vue de la réaction. Cela se traduit graphiquement par la présence d'une portion du profil 2 dans la zone favorable à la réaction (zone hachurée sur la figure 4-8).

La méthode d'analyse des régimes permanent (ARP) décompose les phénomènes de réaction et de séparation. Elle conduit à l'obtention d'un pseudo produit au distillat ou au résidu dont les compositions sont favorables à la formation du produit d'intérêt mais qui ne vérifient pas l'équilibre chimique. Une correction de ces compositions s'avère ainsi nécessaire ($B_{\text{corrigé}}$ sur la figure 4-8).

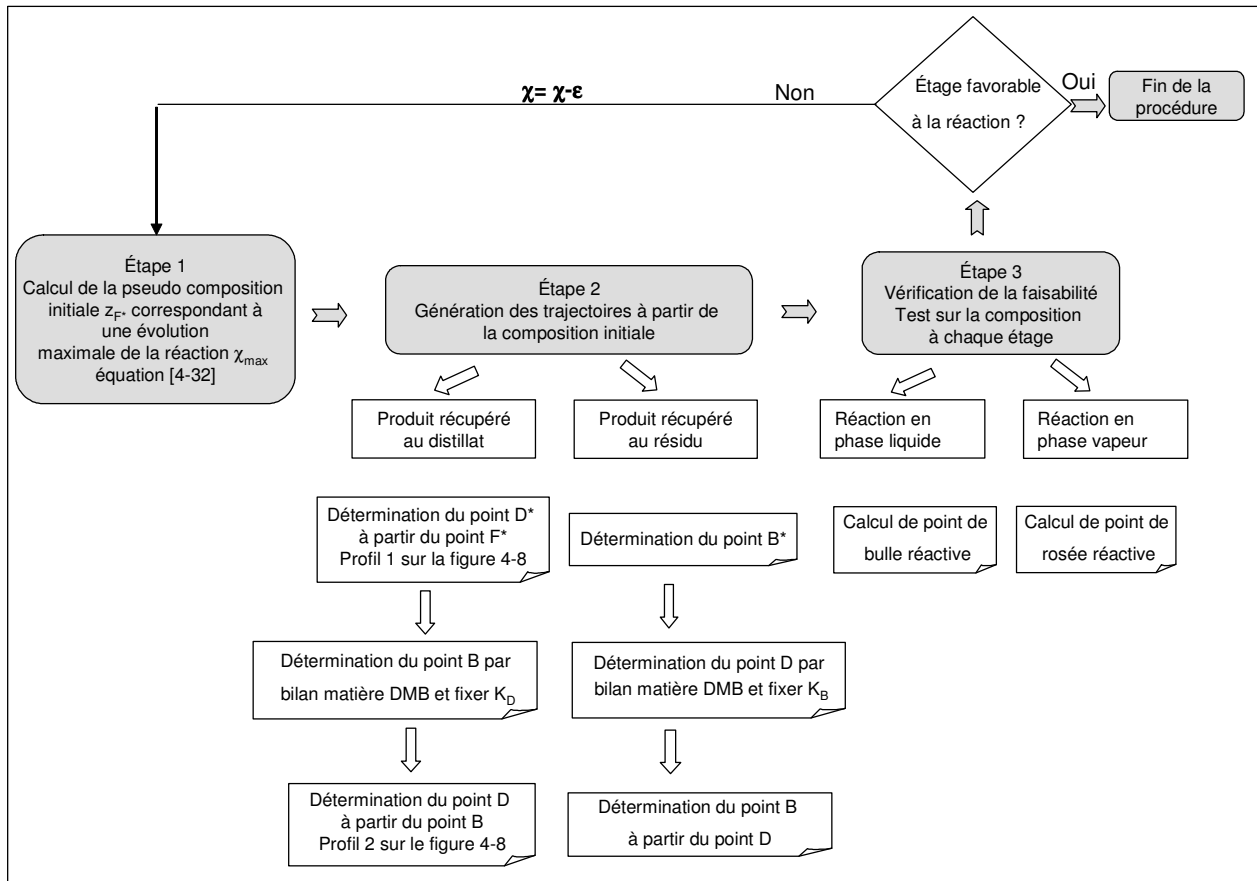


Figure 4-9. Organigramme de la procédure développée pour la méthode de l'analyse des régimes permanents.

4.2.4. Conclusion

À l'issue de la méthode d'analyse des régimes permanent (ARP), on dispose de jeux de compositions accessibles au distillat et au résidu pour différentes proportions des réactifs à l'alimentation. Ces jeux représentent des régimes permanents faisables, maximisant le taux de conversion de la réaction et le taux de récupération du produit d'intérêt dans le courant principal (distillat ou résidu). Le choix entre ces différents régimes permanents permet de sélectionner le régime optimal correspondant à une proportion des réactifs à l'alimentation. Le régime optimal est celui qui présente les meilleures performances. Ces dernières pouvant être caractérisées par le produit $\mathfrak{R}.\tau_D$ ou $\mathfrak{R}.\tau_B$.

Le tableau 4-3 récapitule les principaux résultats issus de l'analyse des régimes permanents. Une distinction est faite entre les paramètres structuraux, opératoires et les paramètres de performance du procédé.

Ces valeurs constituent les données d'entrée pour l'étape suivante de synthèse.

La méthode fournit également une estimation du nombre d'étages théoriques et du nombre de plateaux réactifs nécessaires pour atteindre les spécifications exprimées en terme de taux de conversion et de taux de récupération. Compte tenu des nombreuses hypothèses formulées qui tendent à surestimer les

performances du procédé (taux de reflux infini, conditions offertes à la réaction non limitantes), cette analyse sous-estime le nombre d'étages réellement nécessaires. Le nombre d'étages déterminé lors de l'analyse des régimes permanents correspond donc au nombre d'étages théoriques minimum.

Tableau 4-3 : Résultats issus de la méthode de l'analyse des régimes permanents pour chaque proportion des réactifs à l'alimentation.

Résultats	Réaction	Séparation	Procédé combiné
Paramètres structurels		NET_{min}	
Paramètres opératoires		x_B, z_D	
		D et B	
Paramètres de performance		τ_D et τ_B	
	\mathcal{R}		
			$\mathcal{R}.\tau_D$ ou $\mathcal{R}.\tau_B$

La méthode d'analyse de faisabilité présentée dans cette section est illustrée à travers un exemple d'application académique dans la section 4-4 de ce chapitre.

4.3. SYNTHÈSE : CONCEPTION A PARTIR DES VALEURS AUX FRONTIÈRES

L'étape de synthèse est basée sur la "méthode de dimensionnement à partir des valeurs aux frontières" ("Boundary Value Design Method") présentée dans le chapitre 2 de ce manuscrit.

Dans la littérature l'application de cette méthode a été limitée aux systèmes réactifs en phase liquide. Ici, nous étendons l'application de cette méthode aux systèmes réactifs quelque soit la phase de réaction : liquide ou vapeur.

Notons que nous limitons notre étude au cas d'une seule réaction instantanément équilibrée.

4.3.1. Hypothèses de la méthode

Dans cette section, nous rappelons les hypothèses de la méthode. Notons que par rapport aux hypothèses introduites par l'équipe de Doherty, deux hypothèses ont été relaxées au niveau de la méthode : la phase de réaction (réaction en phase liquide) et l'état d'alimentation (alimentation au point de bulle). La méthode est applicable quelque soit la phase de réaction et l'état de ou des alimentations.

La méthode est alors basée sur les hypothèses suivantes :

- La colonne opère en régime permanent,
- La chaleur de vaporisation est identique quel que soit le constituant considéré,

- Les chaleurs de mélange et de réaction sont négligeables devant la chaleur de vaporisation,
- L'équilibre thermodynamique liquide - vapeur et chimique est atteint sur tous les plateaux réactifs et l'équilibre thermodynamique liquide - vapeur sur les plateaux non réactifs.

Ces hypothèses permettent d'affirmer que dans le cas de réactions en phase liquide, le débit de la phase vapeur reste constant dans chaque section de la colonne et que la variation des débits liquides dans chaque section est exclusivement due à la réaction chimique. Dans le cas de réactions en phase vapeur, le débit de la phase liquide reste constant dans chaque section de la colonne et la variation des débits vapeurs est exclusivement due à la réaction chimique. Dans le cas d'une réaction équimolaire, les débits liquides et vapeurs seront supposés constants dans chaque section de colonne et ce quelque soit la phase de réaction. Le tableau 4-4 récapitule ces différences fondamentales entre le cas de réactions en phase liquide et le cas de réactions en phase vapeur.

Le principal intérêt de développer une méthode reposant sur ces hypothèses réside dans la possibilité de découpler les bilans matière et les bilans énergétiques. Ainsi, seules les équations de bilan matière sont exploitées pour générer les profils de compositions au sein de la colonne. L'hypothèse que l'équilibre chimique est atteint de façon instantanée sur les plateaux réactifs permet d'exploiter la notion de compositions réactives et de représenter les profils de compositions obtenus dans le domaine de distillation réactive associé.

Tableau 4-4. Différences fondamentales des conditions opératoires : réaction équimolaire quelque soit la phase de réaction, réaction en phase liquide et réaction en phase vapeur.

Réaction équimolaire	Réaction en phase liquide	Réaction en phase vapeur
$V=cste$ et $L=cste$ dans chaque section de la colonne	$V=cste$ dans chaque section de colonne	$L=cste$ dans chaque section de colonne

4.3.2. Génération des profils dans la colonne et mode de calcul

4.3.2.1. Données nécessaires pour la méthode

Les données de départ nécessaires pour cette approche sont les résultats obtenus à l'issue de l'étape précédente. Elles concernent :

- La composition de ou des alimentations,
- La composition des produits désirés au distillat et au résidu,
- Les données concernant la configuration de la colonne :
 - l'existence d'une section d'enrichissement pur et/ou d'épuisement pur,

- la présence d'un ou de deux plateaux d'alimentation. Dans ce dernier cas, il faut aussi préciser les débits, compositions et états de l'alimentation inférieure (F_L, z_{FL}) ou de l'alimentation supérieure (F_U, z_{FU}) respectivement.
- le fonctionnement à taux de reflux (ou taux de rebouillage) fini ou infini.

La procédure permet de concevoir les colonnes de distillation entièrement réactive ou hybride (sections d'épuisement pur et /ou section d'enrichissement pur), l'alimentation étant située exclusivement dans la section réactive.

Les **paramètres variables de la méthode** dans le cas de réactions en phase vapeur dépendent de la configuration retenue à l'issue de l'étape de faisabilité. En effet, dans le cas d'une configuration à une alimentation, la méthode a un seul paramètre variable qui est le taux de reflux. Dans le cas de colonnes à deux alimentations, la méthode a pour paramètre variable, en plus du taux de reflux, la position d'une des alimentations (nous considérons dans la suite, l'alimentation inférieure).

4.3.2.2. Schéma général d'un procédé de distillation réactive et notations adoptées

La figure 4-10 représente le schéma général d'un procédé de distillation réactive et présente les notations adoptées dans chacune des sections de la colonne, suivant que la colonne possède un ou deux plateaux d'alimentation.

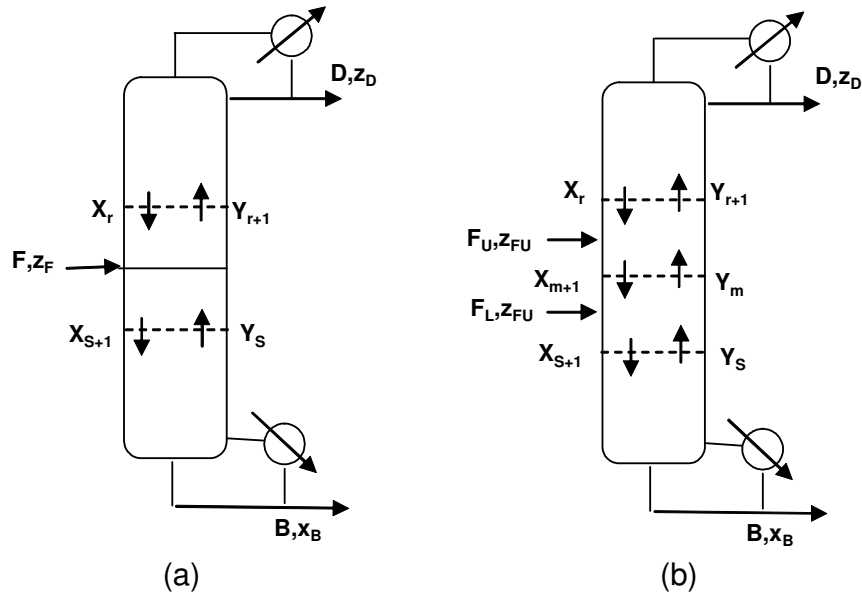


Figure 4-10. Notations adoptées pour la synthèse des procédés de distillation réactive (a) cas d'une colonne à une alimentation (b) cas d'une colonne à double alimentation.

Par convention :

- pour calculer les profils dans la section d'épuisement (réactive ou non), on numérote les plateaux de bas en haut et on adopte l'indice s ,
- pour représenter les profils dans la zone intermédiaire, on numérote les plateaux de bas en haut et on adopte l'indice m ,
- enfin, pour calculer les profils dans la section d'enrichissement (réactive ou non), on numérote les plateaux de haut en bas, et on adopte l'indice r .

4.3.2.3. Procédure pour la génération des profils de compositions dans la colonne de distillation réactive

4.3.2.3.1 Relation reliant le taux de rebouillage s et le taux de reflux r

Avant de présenter la procédure de génération des profils de compositions, il est intéressant de préciser que le taux de reflux et le taux de rebouillage dans la colonne sont reliés par une relation explicite que nous présentons dans la suite.

(a) Cas d'une seule alimentation

La relation explicite reliant le taux de rebouillage et le taux de reflux dépend de la phase de réaction suite aux considérations du tableau 4-4.

Dans le cas de réactions en phase liquide, cette relation s'exprime :

$$s = [D \cdot \frac{r \cdot (v_k - v_t \cdot x_{k, \text{condenseur}}) + (v_k - v_t \cdot z_{k, D})}{(v_k - v_t \cdot y_{k, \text{condenseur}})} - F \cdot q_F] / B \quad [4-46]$$

Dans le cas de réaction en phase vapeur :

$$r = [B \cdot \frac{s \cdot (v_k - v_t \cdot y_{k, \text{rebouilleur}}) + (v_k - v_t \cdot x_{k, B})}{(v_k - v_t \cdot x_{k, \text{rebouilleur}})} - F \cdot (1 - q_F)] / D \quad [4-47]$$

q_F représente l'état thermique de l'alimentation, défini par la fraction de vapeur de l'alimentation

$$q_F = \frac{V_F}{F}.$$

$x_{k, \text{condenseur}}$ et $x_{k, \text{rebouilleur}}$ est la composition du constituant de référence k dans le liquide issue du condenseur et le liquide alimentant le rebouilleur respectivement.

$y_{k, \text{condenseur}}$ et $y_{k, \text{rebouilleur}}$ est la composition du constituant de référence k dans la vapeur alimentant le condenseur et la vapeur alimentant la colonne respectivement.

(b) Cas d'une double alimentation

Comme pour une configuration à une alimentation, la relation explicite reliant le taux de rebouillage et le taux de reflux dépend de la phase de réaction suite aux considérations du tableau 4-4.

Dans le cas de réactions en phase liquide :

$$s = [D \frac{r \cdot (v_k - v_t \cdot x_{k, \text{condenseur}}) + (v_k - v_t \cdot z_{k, D})}{(v_k - v_t \cdot y_{k, \text{condenseur}})} - F_L \cdot q_L - F_U \cdot q_U] / B \quad [4-48]$$

Dans le cas de réactions en phase vapeur :

$$r = [B \frac{s \cdot (v_k - v_t \cdot y_{k, \text{rebouilleur}}) + (v_k - v_t \cdot x_{k, B})}{(v_k - v_t \cdot x_{k, \text{rebouilleur}})} - F_U (1 - q_U) - F_L (1 - q_L)] / D \quad [4-49]$$

q_U et q_L représentent les états thermiques des alimentations au plateau supérieur et inférieur respectivement.

Le détail du calcul est présenté en annexe A4.1.

4.3.2.3.2 Génération des profils dans chaque section de la colonne

Afin de générer les profils de compositions connaissant les compositions des produits désirés au distillat et au résidu, il est nécessaire d'établir, dans chacune des zones de la colonne (zone d'épuisement pur, zone d'épuisement réactif, zone intermédiaire, zone d'enrichissement pur et zone d'enrichissement réactif), les équations de bilan matière.

Les équations des opérateurs dans les sections de séparation pur étant largement évoquées dans la littérature et celle dans la section d'épuisement présentée dans le chapitre 2, nous nous limitons ici à présenter le calcul concernant les sections réactives de la colonne.

Le détail du calcul est présenté en annexe A4.2.

(a) Profils dans la section d'épuisement réactif

Dans cette zone, les plateaux étant le siège de la réaction chimique, le bilan est exprimé en fonction des compositions réactives. L'équation de l'opérateur liant la composition de la vapeur issue de l'étage s à la composition du liquide sur le plateau supérieur $s+1$ est définie comme suit :

- Lorsque la colonne fonctionne à taux de rebouillage fini,

$$X_{i, s+1} = \frac{s_s^*}{s_s^* + 1} Y_{i, s} + \frac{1}{s_s^* + 1} X_{i, B} \quad i=1, N_c \text{ et } i \neq k \quad [4-50]$$

- Lorsque la colonne fonctionne à taux de rebouillage infini, l'équation [4-50] se ramène simplement à :

$$X_{i, s+1} = Y_{i, s} \quad i=1, N_c \text{ et } i \neq k \quad [4-51]$$

On définit le taux de rebouillage modifié s_s^* pour chaque plateau s comme suit :

$$s_s^* = \frac{V_s}{B} \cdot \frac{(v_k - v_t \cdot y_{k,s})}{(v_k - v_t \cdot x_{k,B})} \quad [4-52]$$

Où :

$$V_s = \frac{L_{s+1} \cdot (v_k - v_t \cdot x_{k,s+1}) - B \cdot (v_k - v_t \cdot x_{k,B})}{v_k - v_t \cdot y_{k,s}} \quad [4-53]$$

Les débits liquides et vapeurs le long de la section d'épuisement réactif peuvent s'exprimer en fonction du taux de rebouillage modifié comme suit :

$$L_{s+1} = \frac{B \cdot (v_k - v_t \cdot x_{k,B}) (s_s^* + 1)}{(v_k - v_t \cdot x_{k,s+1})} \quad [4-54]$$

$$V_s = \frac{s_s^* \cdot B \cdot (v_k - v_t \cdot x_{k,B})}{(v_k - v_t \cdot y_{k,s})} \quad [4-55]$$

V_s et L_{s+1} sont les débits vapeur et liquide respectivement dans la section d'épuisement réactif.

La composition de la phase liquide $X_{i,s+1}$ ne peut être calculée de façon explicite, car elle dépend du taux de rebouillage modifié s_s^* (équation 4-50) qui lui-même dépend de la composition réelle du liquide $x_{k,s+1}$ (équation [4-52] et [4-53]).

On obtient donc une expression implicite du profil de compositions dans la section d'épuisement réactif. Pour générer le profil d'épuisement réactif, il est nécessaire de calculer globalement l'ensemble des valeurs des variables relatifs au plateau s en résolvant le système d'équations non linéaire constitué par les équations de l'opérateur, l'équation définissant le taux de rebouillage modifié, les relations d'équilibre liquide vapeur et l'équation de l'équilibre chimique.

La procédure mise en œuvre pour la génération du profil d'épuisement réactif est schématisée sur la figure 4-11.

Si la colonne possède deux plateaux d'alimentation, le profil d'épuisement réactif est généré tant que le plateau d'alimentation inférieur n'est pas atteint. Si la colonne ne possède qu'un seul plateau d'alimentation, le profil est calculé tant qu'il n'atteint pas un point fixe (i.e. un point de non-évolution des variables d'état du système).

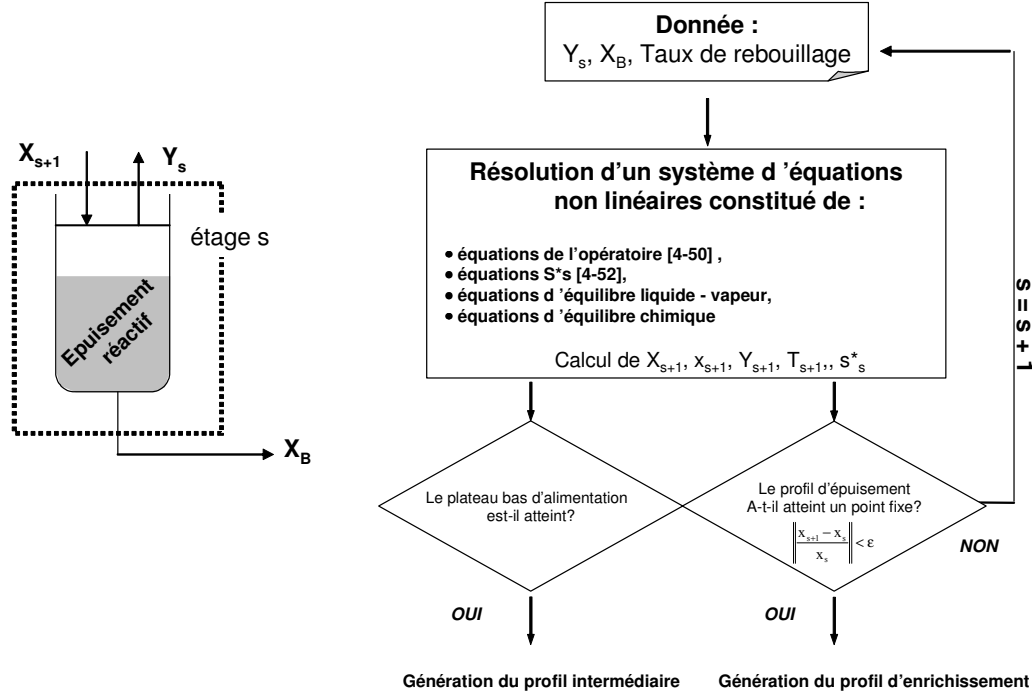


Figure 4-11. Mode de calcul dans la section d'épuisement réactif.

Dans le cas particulier où **la réaction a lieu en phase liquide**, le débit vapeur étant constant dans la section d'épuisement réactif et égal alors à $V_s = s.B$, le taux de rebouillage modifié s^*_s ne dépend pas composition réelle du liquide $x_{k,s+1}$. Dans ce cas particulier, le profil de compositions dans la section est généré de manière explicite.

(b) Profil dans la section intermédiaire

Dans le cas où la colonne possède deux plateaux d'alimentation, l'équation déduite du bilan matière autour de la section intermédiaire est la suivante :

$$X_{i,m+1} = \frac{F_U \cdot (v_k - v_t \cdot z_{k,F_U}) \cdot Z_{i,F_U} - D(v_k - v_t \cdot z_{k,D}) \cdot Z_{i,D}}{F_U \cdot (v_k - v_t \cdot z_{k,F_U}) + V_m \cdot (v_k - v_t \cdot y_{k,m}) - D(v_k - v_t \cdot z_{k,D})} + \frac{V_m \cdot (v_k - v_t \cdot z_{k,m})}{F_U \cdot (v_k - v_t \cdot z_{k,F_U}) + V_m \cdot (v_k - v_t \cdot y_{k,m}) - D(v_k - v_t \cdot z_{k,D})} \cdot Y_{i,m}$$

[4-56 a]

V_m est le débit vapeur dans la section intermédiaire à l'étage m.

$$V_m = \frac{L_{m+1} (v_k - v_t \cdot x_{k,m+1}) + D(v_k - v_t \cdot z_{k,D}) - F_U \cdot (v_k - v_t \cdot z_{k,F_U})}{(v_k - v_t \cdot y_{k,m})} \quad [4-56 b]$$

La composition de la phase liquide $X_{i,m+1}$ ne peut être calculée de façon explicite. En effet, celle-ci dépend du débit vapeur V_m qui lui-même est fonction de la composition réelle du liquide $x_{k,m+1}$.

On obtient donc une expression implicite du profil de compositions dans la section intermédiaire. Pour générer le profil intermédiaire, il est nécessaire de calculer globalement l'ensemble des valeurs des variables relatives au plateau m en résolvant le système d'équation non linéaire constitué par l'équation de l'opérateur, les relations d'équilibre liquide vapeur et l'équation d'équilibre chimique.

La procédure de calcul du profil intermédiaire est schématisée sur la figure 4-12.

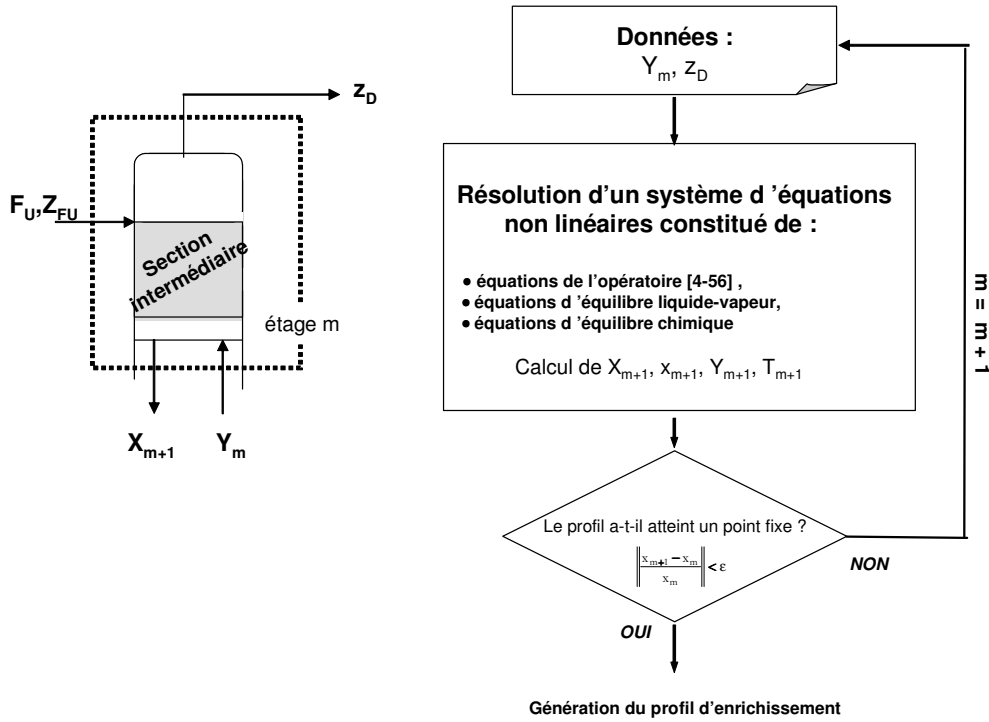


Figure 4-12. Mode de calcul dans la section intermédiaire.

Dans le cas particulier où **la réaction a lieu en phase liquide**, le débit vapeur dans la section intermédiaire est constant et est égal à $V = B.s + F_L + q_L$. Dans ce cas particulier, le profil de compositions dans la section est généré de manière explicite.

(c) Section d'enrichissement réactif

Les équations déduites du bilan matière autour de la section d'enrichissement réactif sont les suivantes :

- Lorsque la colonne fonctionne à reflux fini,

$$Y_{i,r+1} = \frac{r_r^*}{r_r^* + 1} X_{i,r} + \frac{1}{r_r^* + 1} Z_{i,D} \quad i=1, \dots, N_c \text{ et } i \neq k \quad [4-57]$$

- Lorsque la colonne fonctionne à reflux total, l'équation [4-57] se ramène simplement à l'équation suivante :

$$Y_{i,r+1} = X_{i,r} \quad i=1, N_c \text{ et } i \neq k \quad [4-58]$$

On définit le taux de reflux modifié comme suit :

$$r_r^* = \frac{L_r}{D} \cdot \frac{v_k - v_t \cdot x_{k,r}}{v_k - v_t \cdot z_{k,D}} \quad [4-59]$$

où :

$$L_r = \frac{V_{r+1} \cdot (v_k - v_t \cdot y_{k,r+1}) - D \cdot (v_k - v_t \cdot z_{k,D})}{v_k - v_t \cdot y_{k,r+1}} \quad [4-60]$$

Les débits liquides et vapeurs dans la section d'enrichissement réactif peuvent s'exprimer en fonction du taux de reflux modifié comme suit :

$$V_{r+1} = (r_r^* + 1) \cdot D \cdot \frac{v_k - v_t \cdot z_{k,D}}{v_k - v_t \cdot y_{k,r+1}} \quad [4-61]$$

$$L_r = \frac{r_r^* \cdot D \cdot (v_k - v_t \cdot z_{k,D})}{(v_k - v_t \cdot x_{k,r})} \quad [4-62]$$

La composition de la phase vapeur $Y_{i,r+1}$ ne peut être calculée de façon explicite, car elle dépend du taux de reflux modifié r_r^* qui lui-même dépend de la composition réelle de la vapeur $y_{k,r+1}$.

On obtient donc une expression implicite du profil de compositions dans la section d'enrichissement réactif. Pour générer le profil d'épuisement réactif, il est nécessaire de calculer globalement l'ensemble des valeurs des variables relatives au plateau r en résolvant le système d'équations non linéaire constitué par les équations de l'opérateur, l'équation définissant le taux de rebouillage modifié, les relations d'équilibre liquide vapeur et l'équation de l'équilibre chimique.

La procédure mise en œuvre pour la génération du profil enrichissement réactif est schématisée sur la figure 4-13.

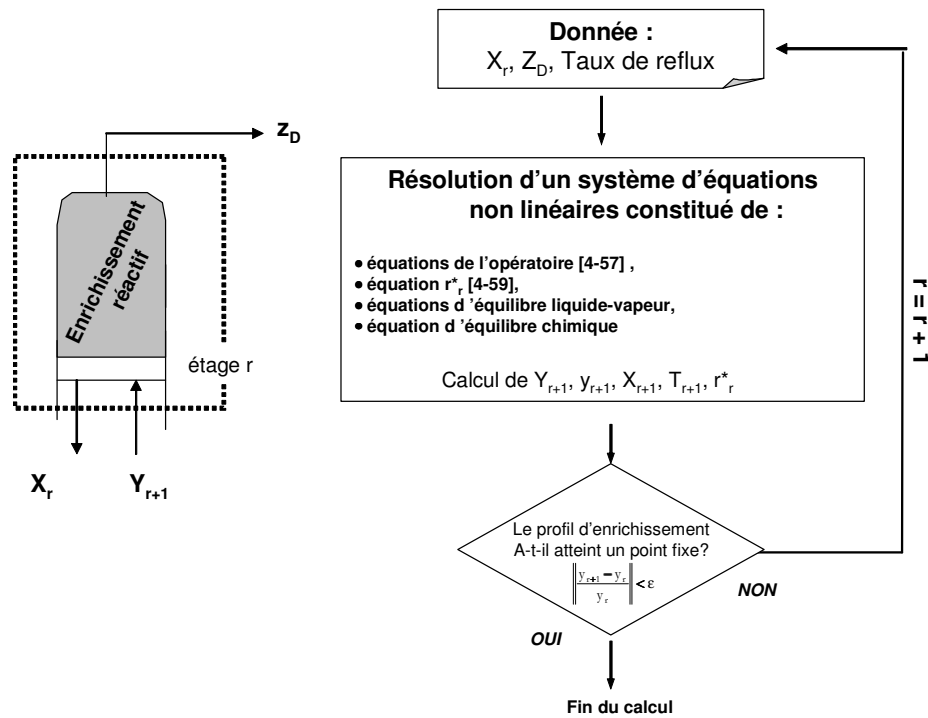


Figure 4-13. Mode de calcul dans la section d'enrichissement réactif.

Dans le cas particulier où **la réaction a lieu en phase vapeur**, le débit liquide est constant dans la section d'enrichissement réactif et est égal à $L=D.r$, le taux de reflux modifié r_r^* ne dépend pas, alors, de la composition réelle de la vapeur $y_{k,r+1}$. Dans ce cas, le profil de compositions dans la section d'enrichissement est généré de manière explicite.

La figure 4-14 synthétise la procédure adoptée pour générer les profils dans la colonne pour les configurations basiques considérées.

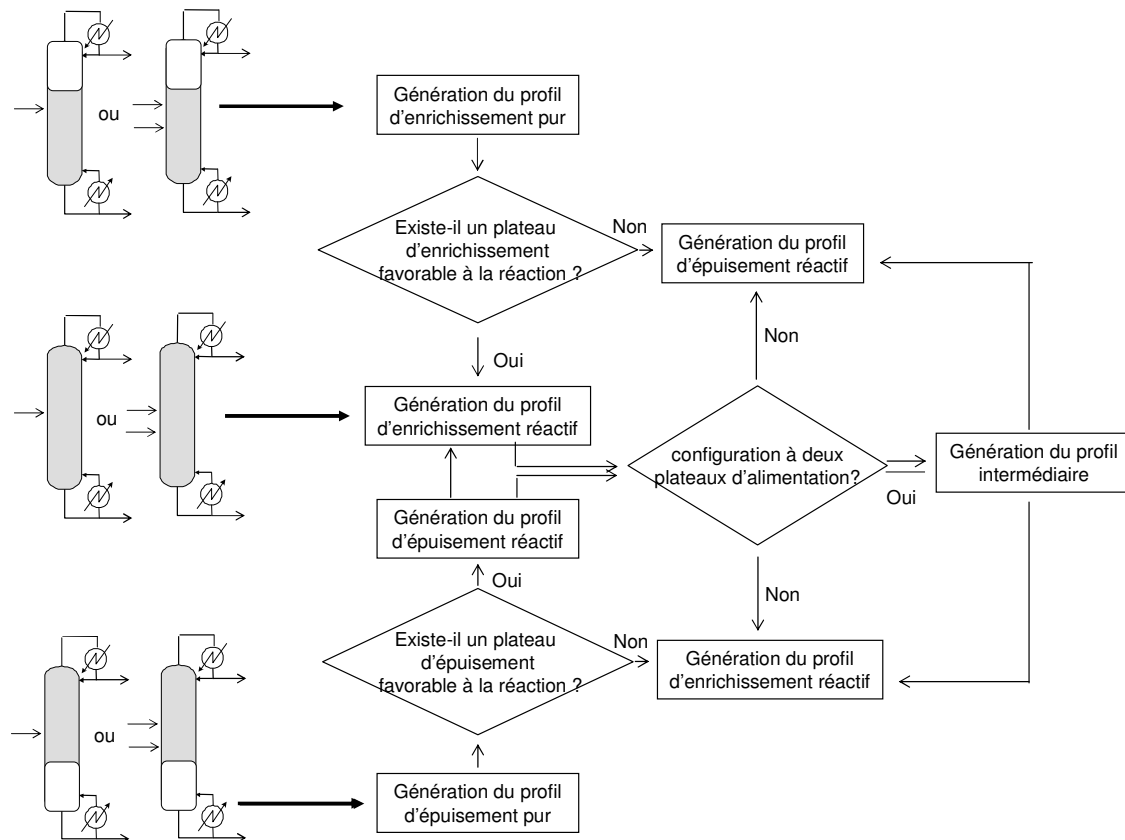


Figure 4-14. Procédure adoptée pour la génération des profils dans la colonne pour les configurations basiques considérées.

4.3.2.3.3 Vérification de la faisabilité

On distingue entre deux conditions de faisabilité, suivant que la colonne possède un ou deux plateaux d'alimentations fonctionnant à taux de rebouillage fini :

- Dans le cas d'une **colonne à une seule alimentation**, un procédé est faisable s'il existe une valeur de taux de reflux (ou du taux de rebouillage) pour lequel une intersection entre les profils d'épuisement et d'enrichissement réactif est observée.
- Dans le cas d'une **colonne à deux alimentations**, un procédé est faisable s'il existe un couple (taux de reflux (ou taux de rebouillage) / position du plateau bas d'alimentation) pour lesquelles une intersection entre le profil intermédiaire et le profil d'enrichissement réactif est observable.

La définition du taux de reflux minimum dans le cas de réactions en phase liquide pour lesquelles les conditions de faisabilité sont vérifiées a été largement discutée par Barbosa et Doherty [1987] et Espinosa *et al.* [1996] et est en tout point transposable dans le cas de réactions en phase vapeur et sera illustrée plus loin.

La méthode de conception à partir des valeurs aux frontières étendue aux systèmes réactifs en phase vapeur présentée dans cette section sera illustrée à travers un exemple d'application académique dans la section suivante de ce chapitre.

4.3.3. Conclusion

La méthode de dimensionnement à partir des valeurs aux frontières (« Boundary Value Design ») (BVD) négligeant les effets thermiques [Barbosa et Doherty, 1987a], permet ainsi de découpler les bilans matière et enthalpique et de ne s'appuyer que sur les bilans matière pour générer les profils au sein de la colonne.

Cette méthode BVD fournit des informations plus précises que la première étape ARP de l'analyse de faisabilité, sur la configuration et les paramètres opératoires (taux de reflux) et structuraux (nombre d'étage théoriques, localisation et nombre de plateaux réactifs, position du plateau d'alimentation) du procédé. Les profils de compositions, de température et de débits dans la colonne sont également obtenus.

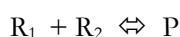
Ces résultats sont alors exploités pour initialiser les simulations dites « rigoureuses » car prenant en compte les effets thermiques, permettant ainsi d'affiner la conception et les paramètres opératoires de la colonne de distillation réactive.

L'annexe A4.3 présente l'architecture générale des programmes développés pour l'ensemble des méthodes constituant l'approche de conception.

4.4. APPLICATION DE L'APPROCHE DE CONCEPTION ETENDUE : EXEMPLE ACADEMIQUE

Dans les sections précédentes, nous avons présenté les différentes méthodes sur lesquelles se base l'approche de conception des procédés de distillation réactive étendue aux systèmes réactifs en phase vapeur. Dans cette section, l'application de cette approche sur un exemple académique permet de valider le logiciel et d'illustrer son utilisation.

L'exemple académique s'intéresse au système réactif en phase vapeur suivant.



R_1 et R_2 étant les deux réactifs et P le produit désiré.

Les caractéristiques du système choisi sont consignées dans l'annexe A.4-4.

4.4.1. Analyse de faisabilité

L'analyse de faisabilité se décompose en deux étapes successives : l'analyse des courbes de condensation réactive puis l'analyse des régimes permanents.

4.4.1.1. Analyse du réseau de courbes de condensation réactive

Le réseau de courbes de condensation réactive est représenté sur la figure 4-15. La variance de ce système étant égale à 1, le réseau se ramène à une seule courbe de condensation réactive confondue avec la courbe ECP (courbe d'équilibre chimique et entre phases) représentée dans l'espace de compositions réelles. La présence de l'azéotrope physique P-R₂ génère une frontière de distillation non réactive et donc deux domaines de distillation non réactifs.

Le nœud stable du système réactif est R₁ et le nœud instable est R₂.

Le produit P n'appartient pas à l'espace de réaction, donc il ne peut exister seul dans le système à l'équilibre chimique. Une zone de séparation pure est donc nécessaire pour l'obtention de P pur.

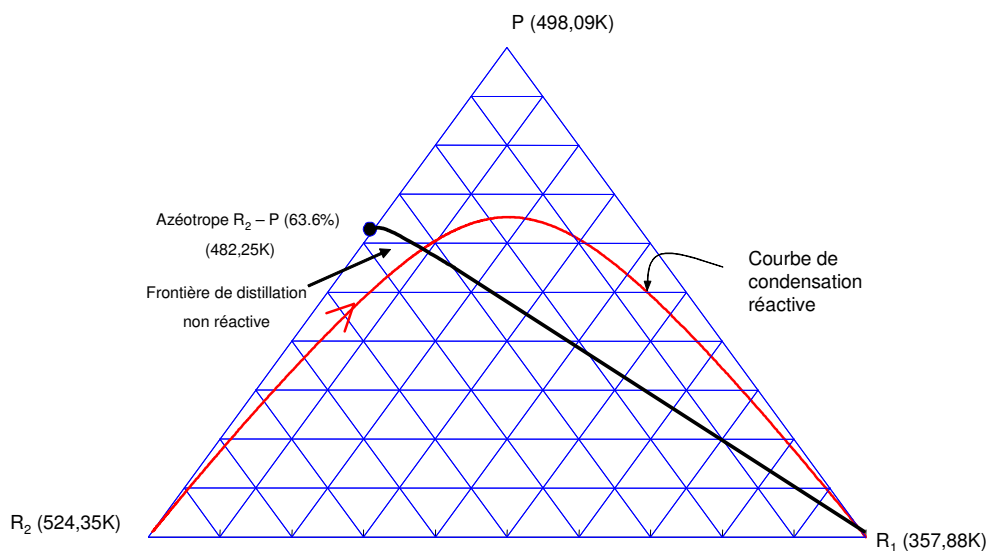


Figure 4-15. Courbe de distillations réactives du système hypothétique.

4.4.1.2. Analyse des régimes permanents

Pour compléter l'analyse de la courbe de condensation réactive et étudier les phénomènes susceptibles de se produire dans la zone non réactive, nous procédons à l'analyse des régimes permanents.

On veut récupérer le produit P le plus lourd en pied de colonne. L'objectif est donc de maximiser

$$K_B = \frac{B}{D}$$

Le tableau 2-4 présente les résultats obtenus à l'issue de l'analyse des régimes permanents pour diverses proportions de réactifs dans l'alimentation.

Sur le tableau 4-5, on distingue cinq cas :

a- Cas d'un grand excès en réactif R₂ (0,60 en R₂)

b- Cas d'un faible excès en réactif R_2 (0,55 en R_2)

c- Cas équimolaire

d- Cas d'un faible excès en réactif R_1 (0,55 en R_1)

e- Cas d'un grand excès en réactif R_1 (0,60 en R_1)

Pour chaque proportion de réactifs, ce tableau précise les compositions des produits accessibles au distillat et au résidu et les paramètres caractérisant les performances de la colonne : le taux de conversion \mathfrak{R} de la réaction chimique, le taux de récupération du produit d'intérêt au résidu et l'efficacité du procédé représenté par le produit $\mathfrak{R}^*\tau_{P,B}$ représentant le rapport entre la quantité de produit obtenu au résidu et la quantité du produit maximale accessible.

Notons que les compositions du distillat présentées dans le tableau 4-5 sont corrigées pour satisfaire l'équilibre chimique et entre phases comme mentionné dans la procédure de la méthode.

Tableau 4-5. Résultats de l'Analyse des Régimes Permanents (ARP).

Cas	Fractions Molaires								\mathfrak{R} (%)	$\tau_{\text{P,B}}$ (%)	$\mathfrak{R}^*\tau_{\text{P,B}}$ (%)
	ALIM		DISTILLAT			RESIDU					
	R ₁	R ₂	R ₁	R ₂	P	R ₁	R ₂	P			
a	0,1000	0,90000	0,1200	0,24600	0,6340	0,0000	1,0000	0,0000	82,57	0,00	0,00
	0,2000	0,8000	0,1000	0,2920	0,6080	0,0000	1,0000	0,0000	83,33	0,00	0,00
	0,3000	0,7000	0,0923	0,3150	0,593	0,0000	1,0000	0,0000	86,42	0,00	0,00
	0,4000	0,6000	0,0920	0,3140	0,5940	0,0000	1,0000	0,0000	86,60	0,00	0,00
b	0,4500	0,5500	0,0933	0,3097	0,5970	0,0000	0,0005	0,9995	89,95	29,86	26,86
c	0,5000	0,5000	0,2002	0,1484	0,6514	0,0000	0,0004	0,9996	99,50	98,62	98,12
d	0,5500	0,4500	0,8562	0,0083	0,1355	0,0000	0,0003	0,9997	99,45	96,39	95,86
e	0,6000	0,4000	0,9096	0,0049	0,0855	0,0000	0,0002	0,9998	99,40	95,22	94,65
	0,7000	0,3000	0,9190	0,0043	0,0770	0,0000	0,0000	1,0000	99,25	88,63	87,38
	0,8000	0,2000	0,9180	0,0040	0,0780	0,0000	0,0000	1,0000	96,77	73,95	71,57
	0,9000	0,1000	0,9800	0,0015	0,0315	0,0000	0,0000	1,0000	99,10	84,48	83,71

Le jeu de composition présentant une meilleure performance est le cas équimolaire. Pour être en mesure d'interpréter ces résultats, nous avons positionné, sur les figures 4-16 à 4-21, l'azéotrope du système ainsi que la frontière de distillation. Dans chaque cas, le nombre d'étages théoriques minimum nécessaire pour atteindre le produit P avec une pureté égale à 99,9% molaire ainsi que le nombre d'étages favorables à la réaction sont précisées.

Afin de faciliter la lecture, nous présentons par la suite un cas par page.

a/ Cas d'un grand excès en réactif R_2

Pour une composition de 0,60 molaire en R_2 , le tableau 4-6 présente le jeu des compositions accessibles au **distillat vapeur** et au **résidu liquide**.

Tableau 4-6. Jeu de composition – Cas d'un grand excès du réactif R_2 .

	Compositions molaires		
	Alimentation	Distillat	Résidu
R_1	0,4000	0,0920	0,0000
R_2	0,6000	0,3140	1,0000
P	0,0000	0,5940	0,0000

La figure 4-16 illustre les trajectoires obtenues. La pseudo composition initiale accessible se situe dans la région de distillation ne comprenant pas le produit P. Il n'est donc pas possible d'obtenir le produit P pur à 99,9 % sous ces conditions. C'est le réactif R_2 nœud stable du système dans ce domaine qui est récupéré en pied de colonne. Ce cas de figure ne sera donc pas étudié en phase de synthèse.

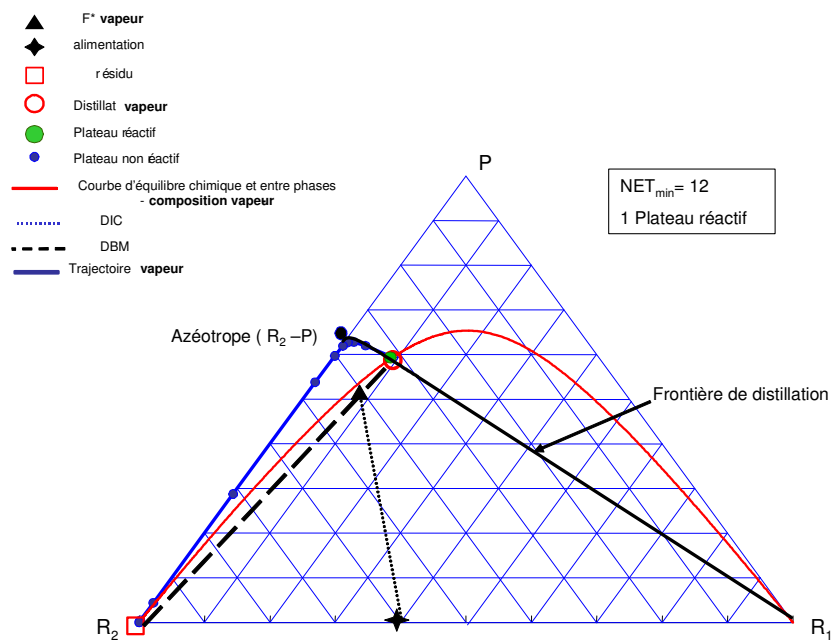


Figure 4-16. Trajectoire prédite par l'ARP d'un grand excès en réactif R_2 (0,6).

b/ Cas d'un faible excès en réactif R_2

Le tableau 4-7 présente le jeu de composition accessible au distillat et au résidu.

Tableau 4-7. Jeu de composition retenu- Cas d'un faible excès du réactif R₂.

	Compositions molaires		
	Alimentation	Distillat	Résidu
R ₁	0,4500	0,0933	0,0000
R ₂	0,5500	0,3097	0,0005
P	0,0000	0,5970	0,9995

Pour une composition de 0,55 molaire en R₂ (figure 4-17), la pseudo composition se situe dans le bon domaine de distillation. Il est donc possible d'obtenir un courant pur en produit P en pied de colonne. Néanmoins la frontière de distillation nuit encore aux performances de l'opération car elle ne permet pas d'obtenir un distillat exempt de produit P. Ceci explique le faible taux de récupération du produit au résidu (<30%) obtenu dans ces conditions et par voie de conséquence un mauvais indice de performance (>27%).

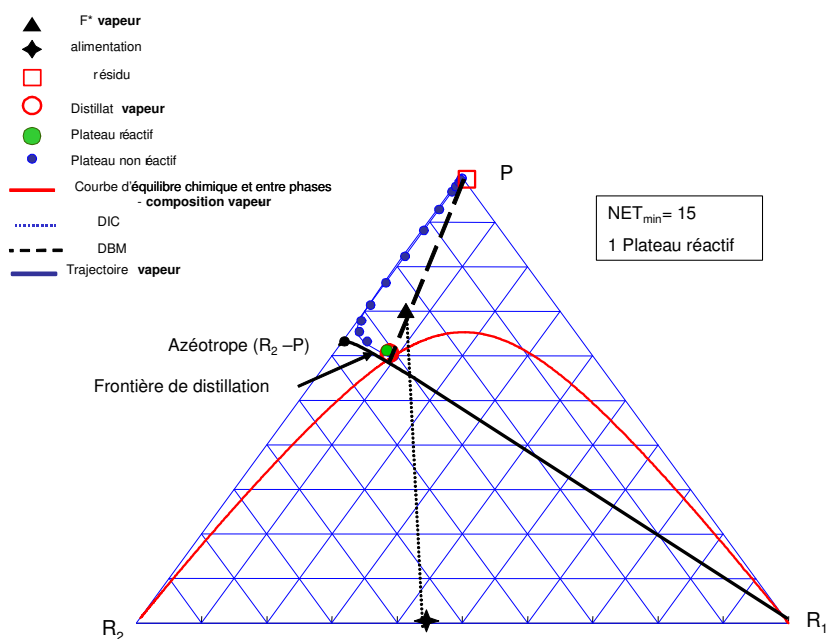


Figure 4-17. Trajectoire prédite par l'ARP dans le cas d'un faible excès du réactif R₂ (0,55).

c/ Cas équimolaire

Le tableau 4-8 présente le jeu de composition accessible au distillat et au résidu.

Tableau 4-8. Jeu de composition - Cas équimolaire.

	Compositions molaires		
	alimentation	distillat	résidu
R ₁	0,5000	0,2002	0,0000
R ₂	0,5000	0,1484	0,0004
P	0,0000	0,6514	0,9996

Dans ce cas de figure (figure 4-18), le taux de conversion de la réaction par rapport aux deux réactifs est de 99,5% et la composition en produit P du mélange pseudo initial est proche de 1, ce qui conduit à un rapport K_B , rapport de débit de résidu sur le débit de distillat, supérieur à 46. Le taux de récupération du produit P est de 98,62%. Le paramètre $\mathfrak{R}^*\tau_{P,B}$ représentant la performance du procédé combiné est de 98,12%. Dans ce cas, la méthode préconise le recours à une colonne de distillation fonctionnant à reflux total. Ainsi, bien que le distillat n'est pas exempt du produit P, ceci n'affecte pas les performances de la colonne car son débit est nul.

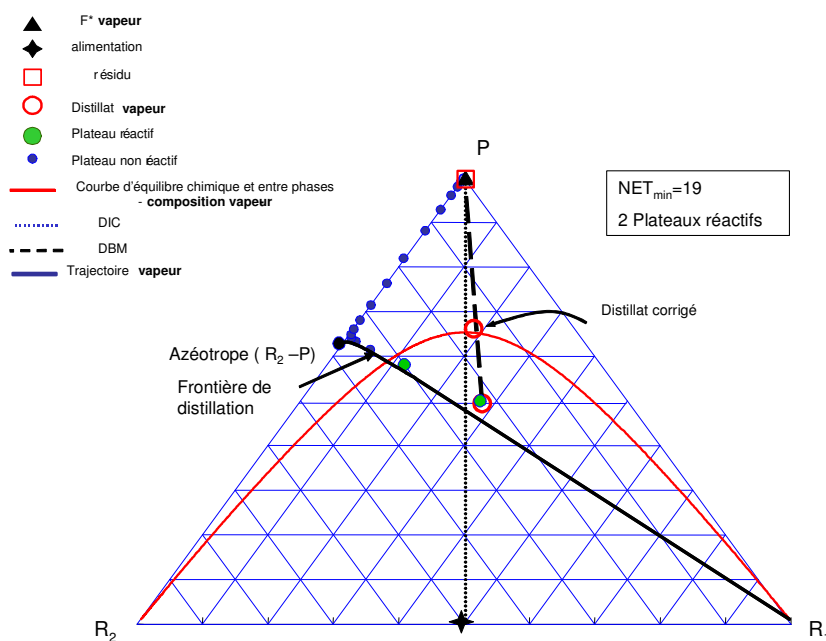


Figure 4-18. Trajectoire prédite par l'ARP dans le cas équiolaire.

La composition du distillat résulte d'une correction apportée à la composition initiale issue du calcul de l'ARP, comme le montre la figure 4-18.

d/ Cas d'un faible excès en réactif R_1

Le tableau 4-9 présente le jeu de composition accessible au distillat et au résidu.

Tableau 4-9. Jeu de composition - Cas d'un faible excès du réactif R_1 .

	Compositions molaires		
	alimentation	distillat	résidu
R_1	0,5500	0,8562	0,0000
R_2	0,4500	0,0080	0,0003
P	0,0000	0,1355	0,9997

Les résultats pour une composition de 0,55 molaire en R_1 sont présentés sur la figure 4-19. Ce cas de figure présente des résultats prometteurs, tant sur le plan de la réaction que sur le plan de la séparation. Le taux de conversion en R_2 est de 99,45% et le taux de récupération du produit P au résidu est de 96,39%. 3 plateaux sur 14 sont favorables à la réaction témoignant d'une bonne synergie entre les phénomènes de réaction et de séparation. Le paramètre $\mathcal{R}^*\tau_{P,B}$ représentant la performance du procédé combiné est de 95,86%.

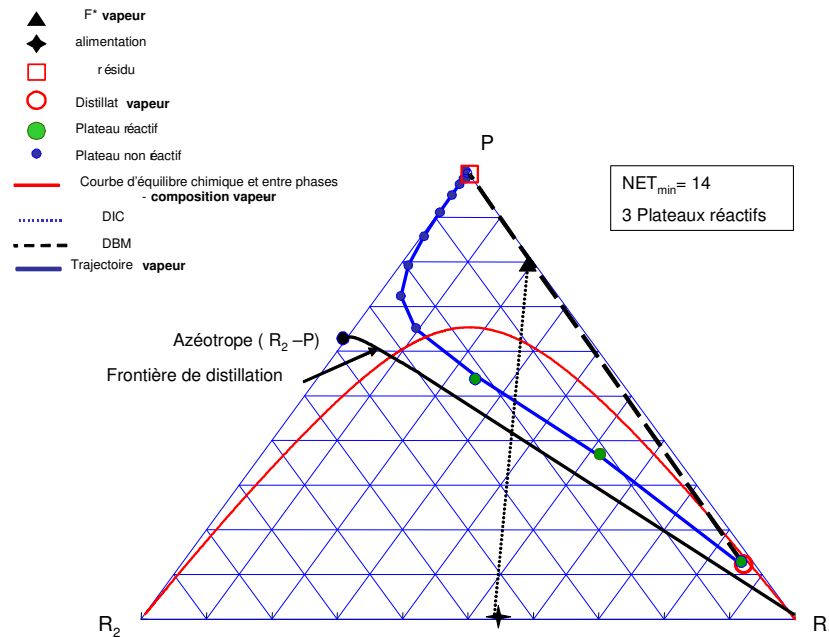


Figure 4-19. Trajectoire prédite par l'ARP dans le cas d'un faible excès en R_1 (0,55).

e/ Cas d'un grand excès en réactif R_1

Le tableau 4-10 présente le jeu de composition accessible au distillat et au résidu liquide pour une composition de 0,60 molaire en R_1 .

Tableau 4-10. Jeu de composition - Cas d'un grand excès du réactif R_1 .

	Compositions molaires		
	Alimentation	Distillat	Résidu
R_1	0,6000	0,9096	0,0000
R_2	0,4000	0,0049	0,0002
P	0,0000	0,0855	0,9998

La figure 4-20 illustre les trajectoires pour une composition de 0,60 molaire en R_2 .

Ce cas de figure présente également des résultats prometteurs, tant sur le plan de la réaction que sur le plan de la séparation. Le taux de conversion en R_2 est de 99,40% et le taux de récupération du produit P au résidu est de 95,22%. Le paramètre $\mathfrak{R}^*\tau_{P,B}$ représentant la performance du procédé combiné est de 94,65%.

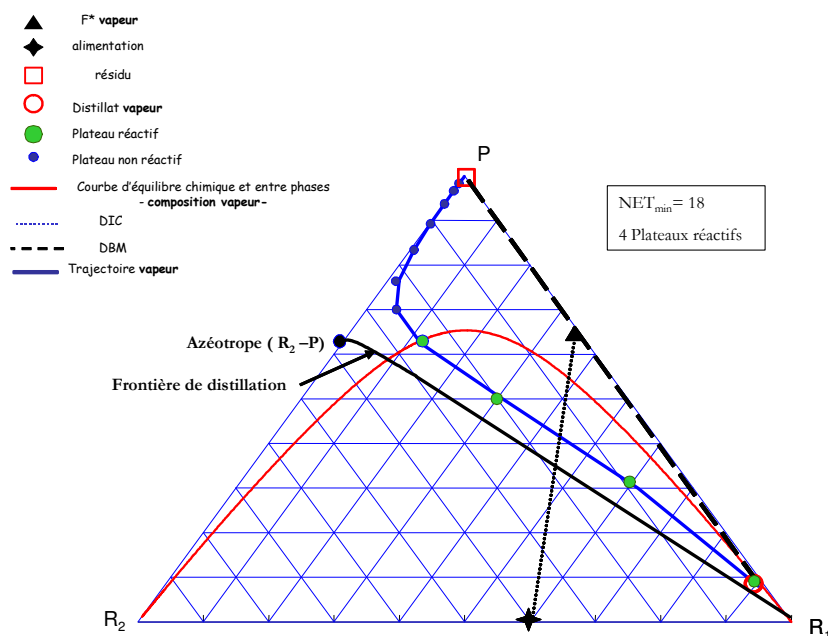


Figure 4-20. Trajectoire prédite par l'ARP dans le cas d'un grand excès en R_2 (0,6).

4 plateaux sur 18 sont favorables à la réaction témoignant d'une bonne synergie entre les phénomènes de réaction et de séparation.

Notons que le cas d'un faible excès en R_1 présente de meilleures performances que le cas d'un grand excès en R_1 comme le montre le tableau 4-5, en terme de débit de résidu et du critère de performance $\mathfrak{R}^*\tau_{P,B}$.

4.4.2. Synthèse : conception à partir des valeurs aux frontières

La synthèse du procédé est réalisée pour une alimentation vapeur de 100 mol/s et un condenseur partiel.

b/ Cas d'un faible excès en réactif R_2

Le premier cas de figure étudié dans le cadre de l'étape de synthèse est le cas d'une alimentation présentant un léger excès du réactif R_2 ; nous étudions les proportions suivantes : $y_{R1} = 0,45$ et $y_{R2} = 0,55$.

La figure 4-21 présente les profils des compositions vapeur obtenus dans chaque section de la colonne.

Quelque soit la valeur du taux de rebouillage s dans l'intervalle de 3 à 100, les profils de composition en phase vapeur présentent les mêmes caractéristiques que les profils présentés sur la figure 4-21: les deux profils réactifs se dirigent dans des directions opposées et ne possèdent aucun point commun. Aucune valeur du taux de rebouillage ne donne donc lieu à une opération faisable.

Ce cas de figure ne sera pas étudié en conception.

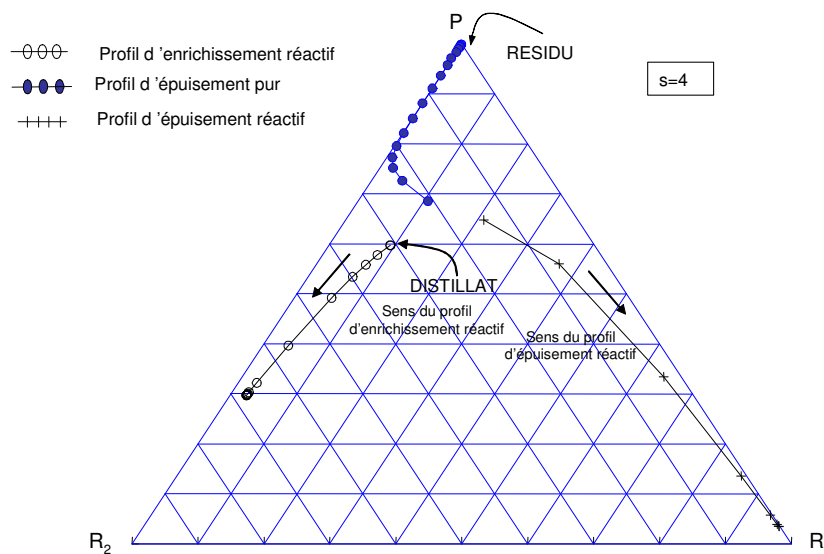


Figure 4-21. Résultats de la synthèse : cas d'un faible excès du réactif R_2 .

c/ Cas équimolaire

Nous étudions les proportions suivantes : $y_{R1} = 0,50$ et $y_{R2} = 0,50$

Détermination du taux de rebouillage minimum s_{min} :

♦ Pour $s < s_{pur}^{min}$, le profil d'épuisement atteint un point fixe avant d'atteindre la surface réactive (figure 4-22).

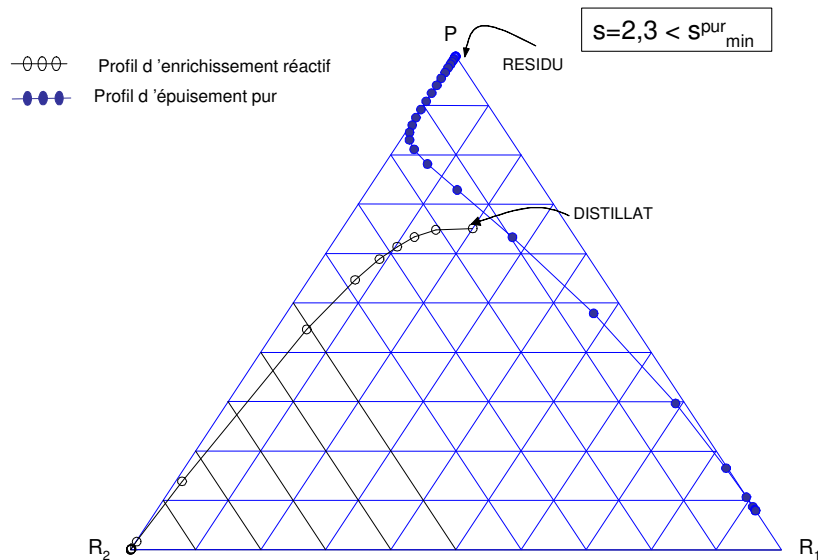


Figure 4-22. Résultats de la synthèse : cas équimolaire $s < s_{\min}^{\text{pur}}$.

♦ pour $s_{\min}^{\text{pur}} < s < s_{\min}^{\text{reac}}$, on observe une intersection du profil d'épuisement pur avec la surface réactive (figure 4-23). Les profils réactifs ne présentent pas d'intersection.

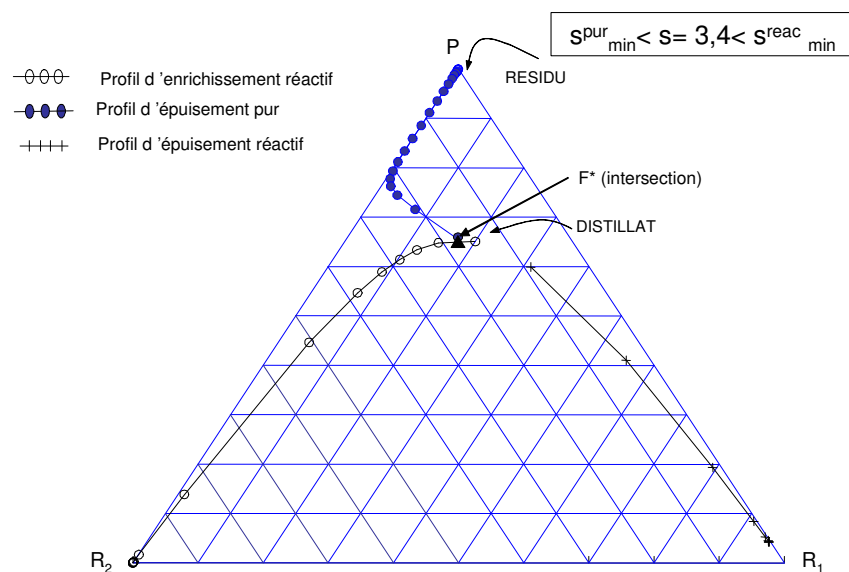


Figure 4-23. Résultats de la synthèse : cas équimolaire $s_{\min}^{\text{pur}} < s < s_{\min}^{\text{reac}}$.

♦ pour $s > s_{\min}^{\text{reac}}$, les profils réactifs présentent une intersection. Les profils réactifs n'atteignent pas un point fixe au niveau de l'intersection (figure 4-24).

Dans ce cas de figure particulier, nous estimons que le taux de rebouillage minimum est de 3,5 ; taux de rebouillage à partir duquel une opération faisable est observée.

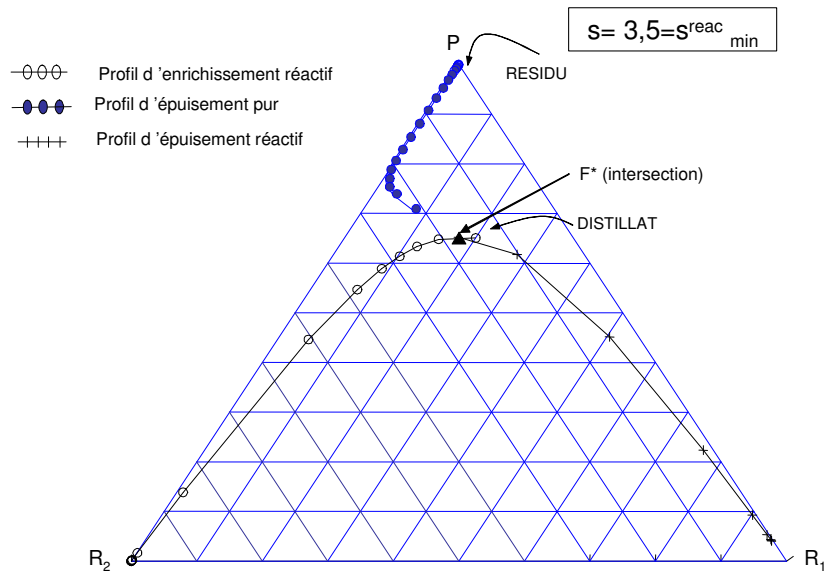


Figure 4-24. Résultats de la synthèse : cas équimolaire $s = s_{\min}^{\text{react}}$.

On choisit de travailler à un taux de rebouillage opératoire de 6.

La colonne opère à un taux de reflux infini. Les résultats de la procédure de synthèse sont présentés sur la figure 4-25. La figure 4-26 donne une vue rapprochée de l'intersection entre les profils d'enrichissement et d'épuisement réactif.

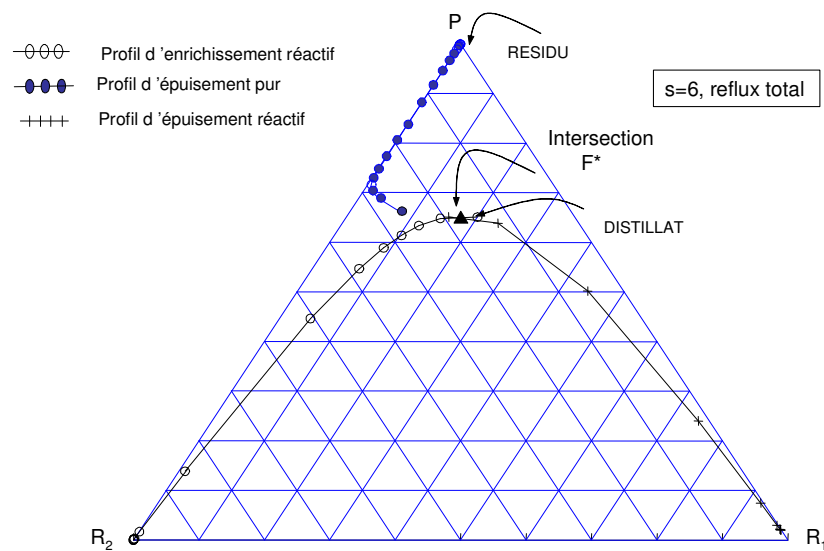


Figure 4-25. Résultats de la synthèse : cas équimolaire.

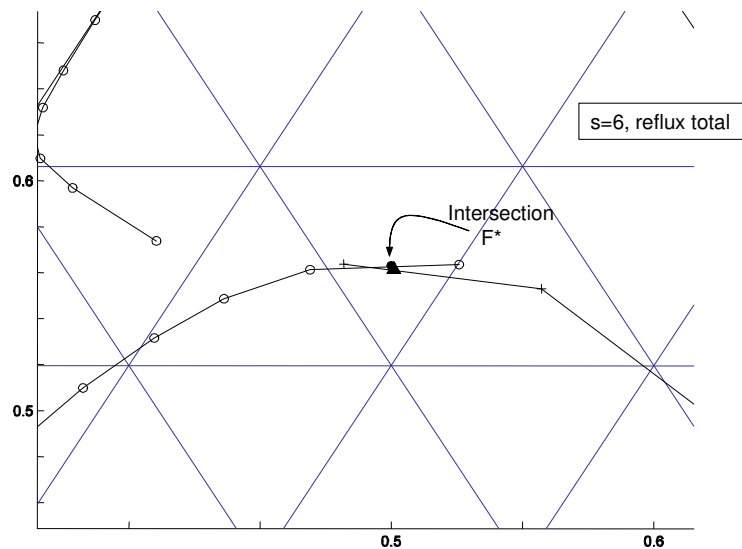


Figure 4-26. Résultats de la synthèse : cas équimolaire – vue rapprochée de l'intersection.

Une analyse de ce diagramme permet d'en déduire la configuration de colonne suivante :

- 20 étages d'épuisement pur (rebouilleur inclus),
- 1 étage d'épuisement réactif,
- 1 étage d'enrichissement réactif (condenseur inclus).

La figure 4-27 présente les profils de composition en phase vapeur obtenus dans la colonne.

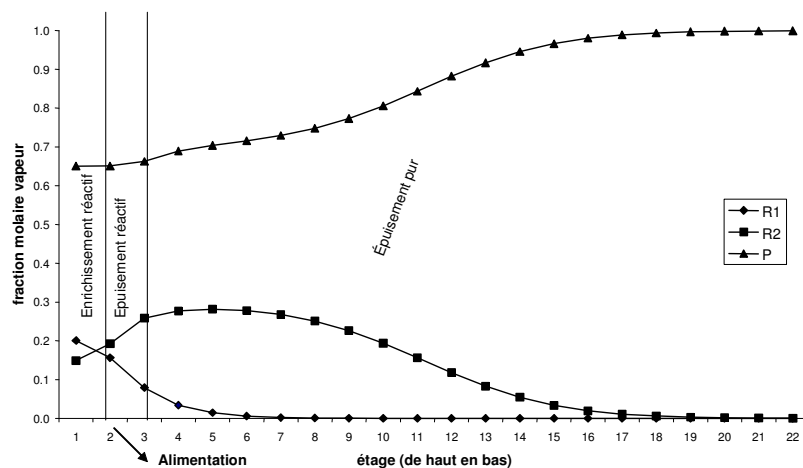


Figure 4-27. Profil de composition en phase vapeur dans la colonne $s=6$ - cas équimolaire.

La pureté obtenue en produit P est de 99,97% et le débit molaire partiel du produit P au résidu est de 49,82 mol/s pour une alimentation équimolaire de 100 mol/s.

d/ Cas d'un faible excès en réactif R_1

Nous étudions les proportions suivantes : $y_{R1} = 0,55$ et $y_{R2} = 0,45$.

On choisit de travailler avec un taux de rebouillage opératoire de 6. Dans ces conditions, le profil de composition vapeur obtenu dans chaque section de colonne est présenté sur la figure 4-28.

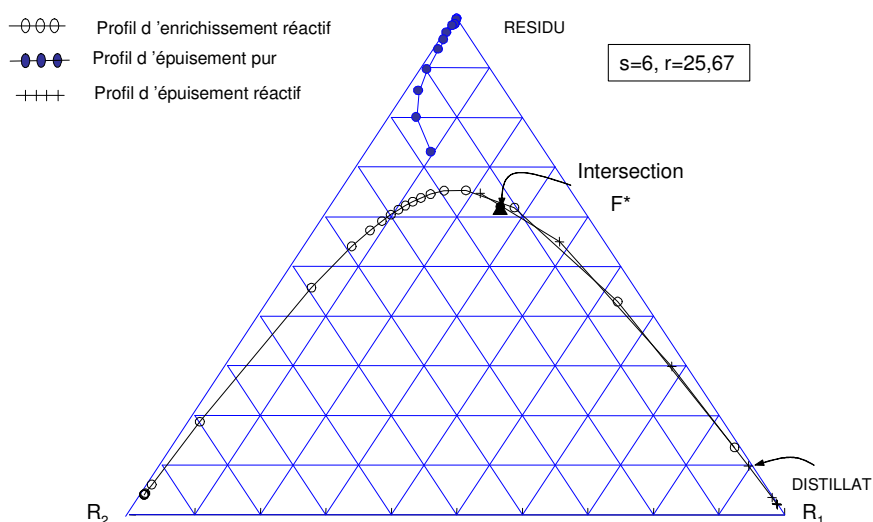


Figure 4-28. Résultats de la synthèse : cas d'un faible excès du réactif R_1 .

F^* est le point d'intersection de la droite d'interaction chimique avec la courbe d'équilibre chimique et entre phase ECP et représente la composition vapeur au plateau d'alimentation.

La figure 4-29 donne une vue rapprochée de l'intersection entre les profils d'enrichissement et d'épuisement réactif.

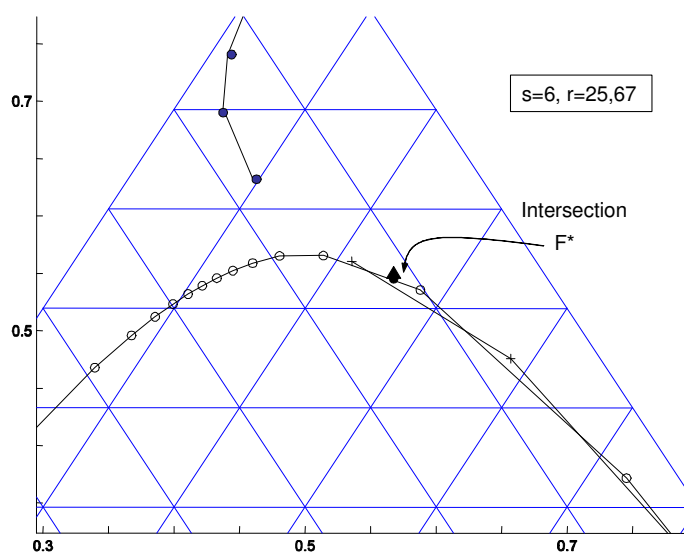


Figure 4-29. Résultats de la synthèse : cas d'un faible excès du réactif R_1 - vue rapprochée de l'intersection.

L'analyse du diagramme permet d'en déduire la configuration de colonne suivante en comptant le nombre d'étages à partir du point d'intersection représenté par le point F^* .

La configuration de la colonne est la suivante :

- 14 étages d'épuisement pur (rebouilleur inclus)
- 1 étage d'épuisement réactif
- 2 étages d'enrichissement réactif (condenseur inclus)

La figure 4-30 présente les profils de composition en phase vapeur obtenu dans la colonne.

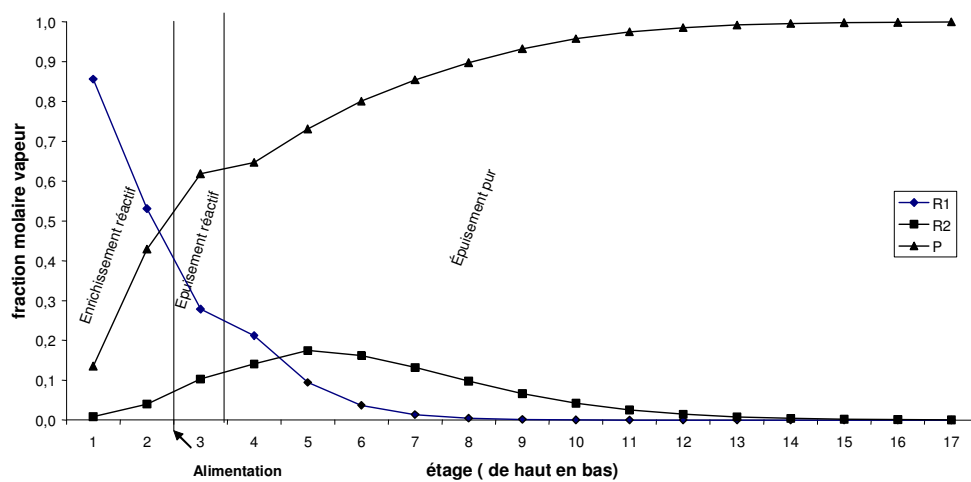


Figure 4-30. Profil de composition en phase vapeur dans la colonne $s=6$ - cas d'un faible excès du réactif R_1 .

La pureté en produit P est de 99,97% avec un débit molaire partiel du produit P au résidu de 43,29 mol/s.

e/ Cas d'un grand excès en réactif R_1

Nous étudions les proportions suivantes : $y_{R1} = 0,60$ et $y_{R2} = 0,40$

Les profils de composition vapeur obtenus dans chaque section de la colonne pour un taux de rebouillage de 6 sont présentés sur la figure 4-31.

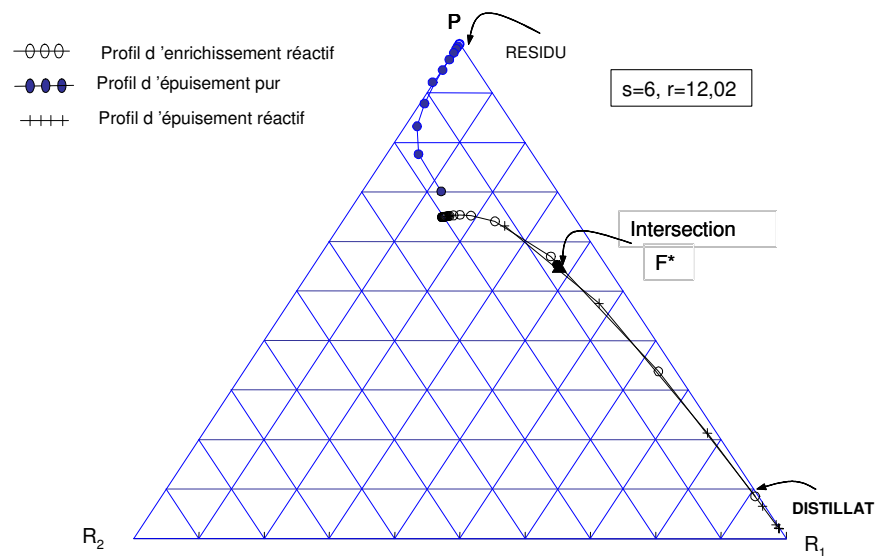


Figure 4-31. Résultats de la synthèse : cas d'un grand excès du réactif R_1 .

La figure 4-32 donne une vue rapprochée de l'intersection entre les profils d'enrichissement et d'épuisement réactif. On en déduit que la colonne est constituée de :

- 13 étages d'épuisement pur (rebouilleur inclus),
- 2 étages d'épuisement réactif,
- 2 étages d'enrichissement réactif (condenseur inclus).

Les profils de compositions en phase vapeur obtenus dans la colonne sont présentés sur la figure 4-33.

On obtient une pureté en produit P de 99,96% et un débit molaire partiel du produit P au résidu de 37,98 mol/s.

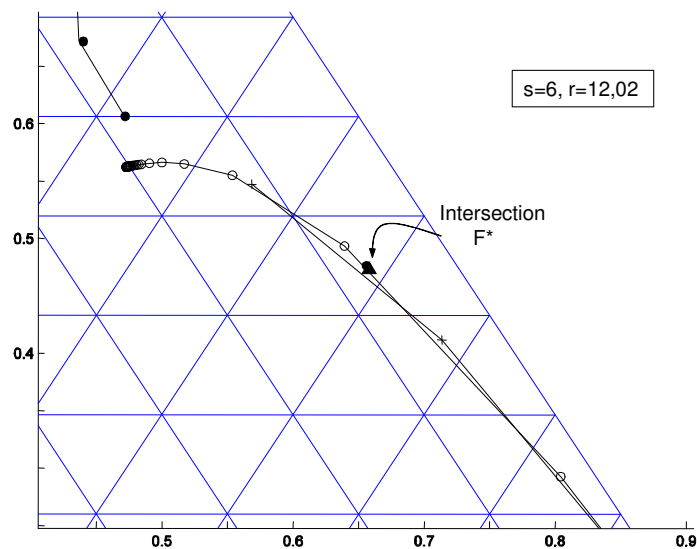


Figure 4-32. Résultats de la synthèse : cas d'un grand excès du réactif R_1 - vue rapprochée de l'intersection.

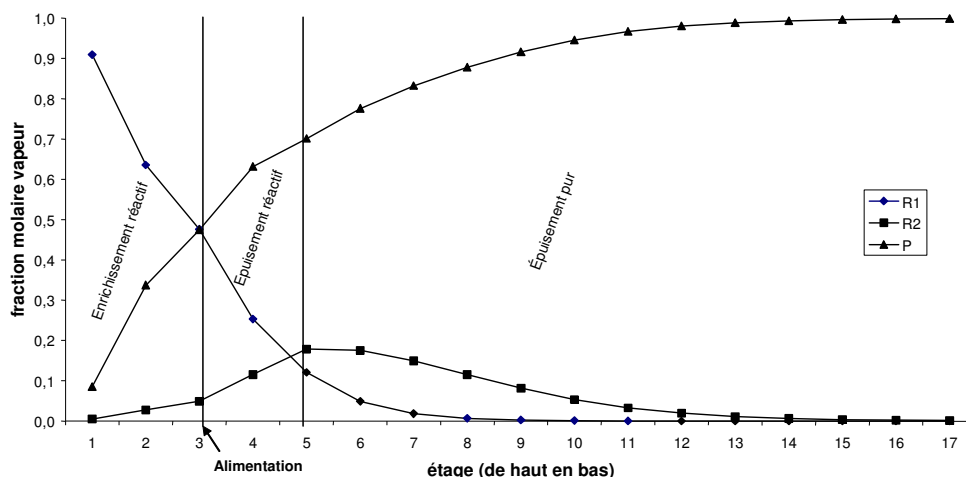


Figure 4-33. Profil de composition en phase vapeur dans la colonne $s=6$ - cas d'un grand excès du réactif R_1 .

4.4.3. Conception : simulation

La configuration de la colonne étant maintenant définie, la phase de conception consiste à réaliser des simulations afin de déterminer les paramètres opératoires tenant compte des phénomènes thermiques susceptibles de se produire dans la colonne.

La configuration de la colonne n'est pas remise en question dans cette étape et les données fournies au simulateur pour saturer les deux degrés de liberté du procédé de distillation réactive, sont les objectifs de la séparation dans chaque cas de figure exprimés en termes de pureté en produit P au résidu et de débit de résidu. Ces spécifications sont fixées aux valeurs obtenues à l'issue de la phase de synthèse.

e/ Cas équimolaire

Les objectifs à atteindre sont :

- la pureté en produit P : 99,98%
- le débit molaire partiel du produit P au résidu : 49,80 mol /s

La simulation conclut à la nécessité d'opérer avec un reflux proche du reflux infini ce qui est parfaitement compatible avec les résultats de la synthèse. La figure 4-34 présente la configuration et les paramètres opératoires issus de la simulation.

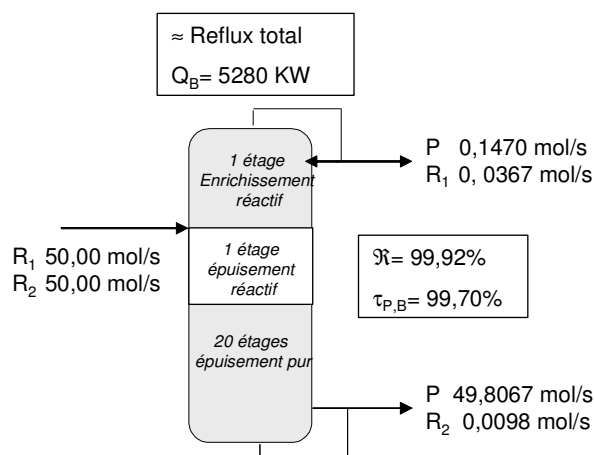


Figure 4-34. Configuration et paramètres opératoires – cas équimolaire.

La figure 4-35 présente une comparaison entre les profils de composition en phase vapeur obtenus en phase de synthèse et en phase de simulation. Ces profils sont similaires. Les écarts constatés, peuvent être expliqués par le fait que la simulation prend en compte les effets thermiques (les différences des chaleurs de vaporisation des constituants et la chaleur de réaction) alors que l'étape de synthèse les néglige.

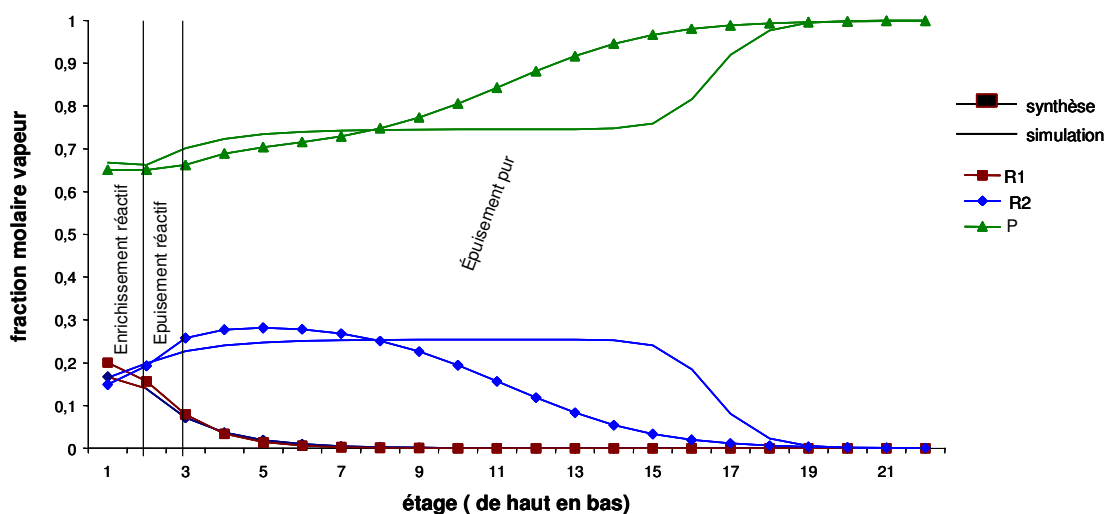


Figure 4-35. Comparaison entre les profils de composition vapeur- synthèse et conception - cas équimolaire.

La figure 4-36 présente la chaleur latente de vaporisation des deux constituants R_2 et P dans le domaine de température opératoire du procédé. Ces conditions sont supérieures à la température critique ($T_C = 365,57\text{K}$) du constituant R_1 . C'est pourquoi seules les courbes associées aux constituants R_2 et P ont été tracées. A 500 K, la chaleur de vaporisation de R_2 est trois fois supérieure à celle de P . A 350K, la chaleur de vaporisation de R_2 est cinq fois supérieure à celle de R_1 .

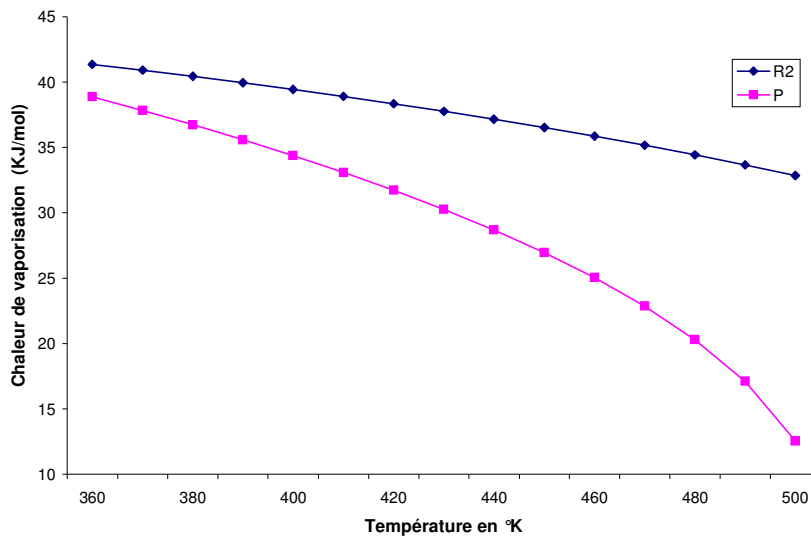


Figure 4-36. Comparaison des chaleurs de vaporisation de R₂ et P – domaine de température opératoire.

La figure 4-37 présente le profil des vitesses de production cumulée de P dans la colonne. On constate qu'une grande quantité de produit P est produite sur le plateau d'alimentation.

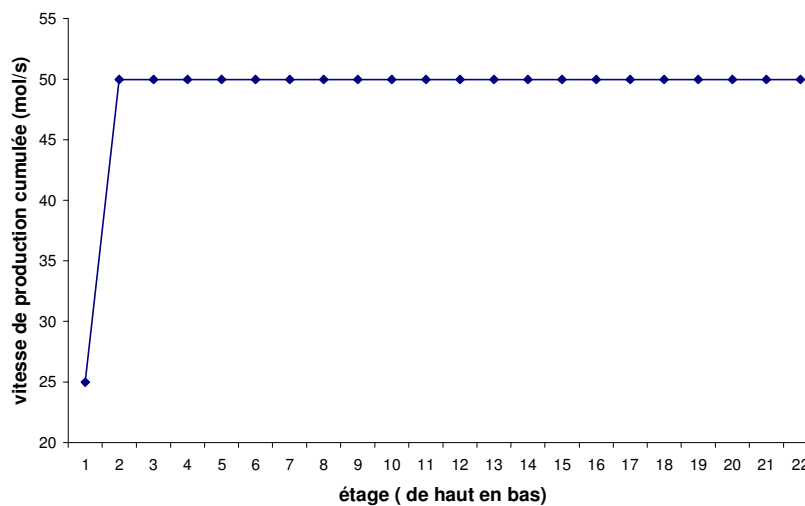


Figure 4-37. Profil des vitesses de production cumulée de P- cas équimolaire.

c/ Cas d'un faible excès en réactif R_1

Les objectifs spécifiés sont pour une alimentation de 100 mol /s :

- La pureté en produit P : 99,97%
- Le débit molaire partiel du produit P au résidu est de 44,17 mol/s.

La simulation conclut à la nécessité d'opérer avec un taux de reflux égale à 10,65, taux de reflux bien inférieur au taux de reflux déterminé lors de la phase de synthèse qui est de 25,67. Ceci peut être expliqué par la différence notable des chaleurs latentes de vaporisation des constituants.

Cet effet thermique est négligé en phase de synthèse. Cet exemple met en évidence la nécessité d'affiner les paramètres opératoires obtenus à l'issue de l'étape de synthèse par une phase de simulation prenant en compte les bilans enthalpiques.

La figure 4-38 présente la configuration et les paramètres opératoires nécessaires pour atteindre les objectifs de la séparation.

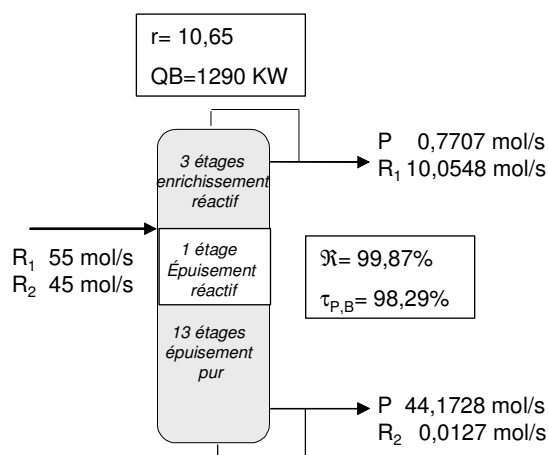


Figure 4-38. Configuration et paramètres opératoires – cas d'un faible excès du réactif R_1 .

La figure 4-39 présente une comparaison entre les profils de composition en phase vapeur obtenus en phase de synthèse et en phase de simulation. Les profils obtenus sont similaires.

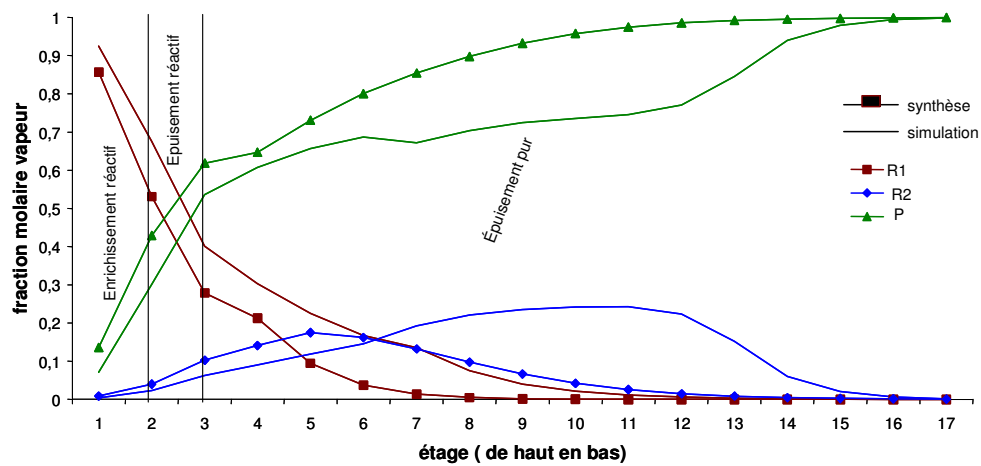


Figure 4-39. Comparaison entre les profils de composition vapeur- synthèse et conception - cas d'un faible excès en réactif R_1 .

La figure 4-40 présente le profil des vitesses de production cumulée de P dans la colonne. On constate qu'une grande quantité de P est produite sur le plateau d'alimentation

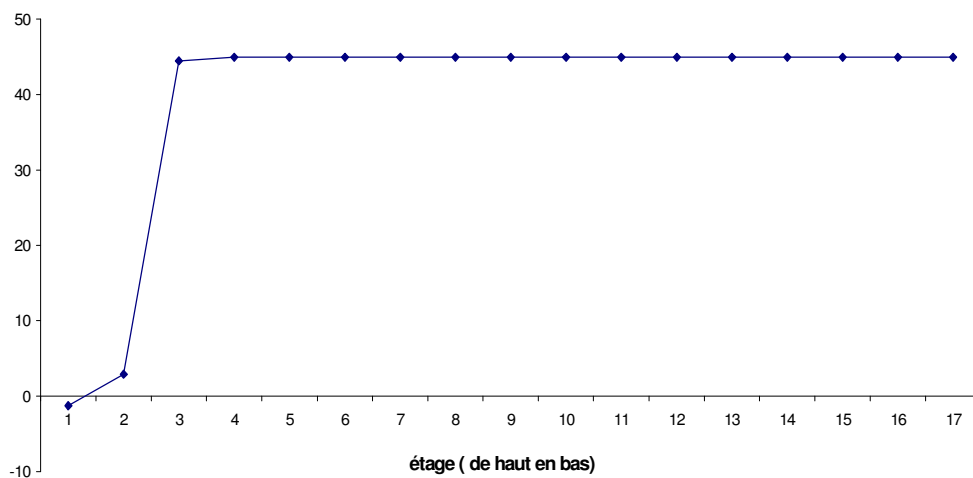


Figure 4-40. Profil des vitesses de production cumulée de P- cas faible excès en réactif R_1 .

d/ Cas d'un grand excès en réactif R_1

Les objectifs de la séparation à spécifier sont :

- La pureté en produit P : 99,96%,
- Le débit molaire partiel du produit P au résidu est donc de 38,00 mol/s.

Le taux de reflux opératoire issu de la simulation est égale à 4,56, reflux bien inférieur une nouvelle fois au taux de reflux déterminé lors de la phase de synthèse qui est de 12,02.

La figure 4-41 présente la configuration et les paramètres opératoires de la colonne.

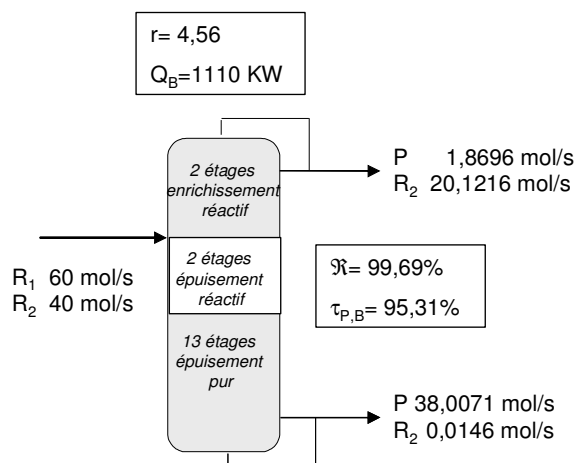


Figure 4-41. Configuration et paramètres opératoires – cas d'un grand excès du réactif R₁.

Les profils de composition en phase vapeurs obtenus en phase de synthèse et en phase de simulation sont présentés sur la figure 4-42. Les profils obtenus sont similaires.

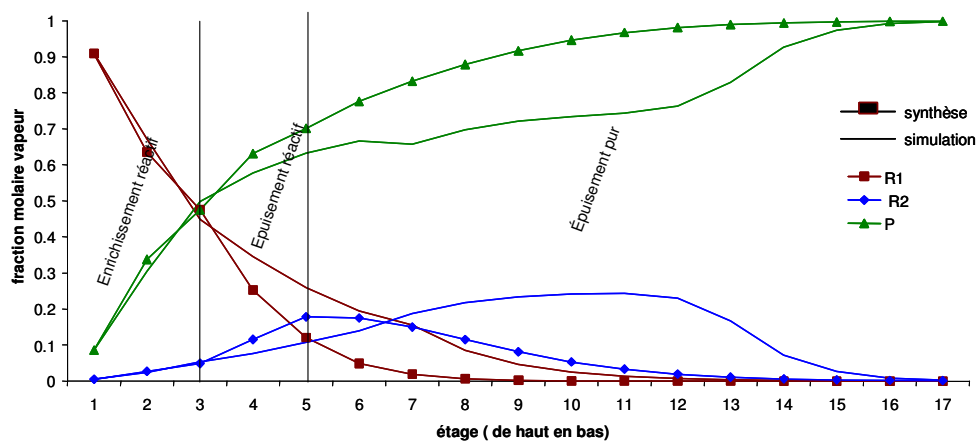


Figure 4-42. Comparaison entre les profils de composition vapeur- synthèse et conception - cas d'un grand excès en réactif R₂.

Le tableau 4-11 récapitule les paramètres opératoires et les performances pour chaque cas de proportion des réactifs à l'alimentation étudié.

Le cas d'une alimentation équimolaire présente une meilleure performance en terme de débit du produit au résidu. Notons qu'il conclut au plus grand nombre d'étages total avec la plus grande chaleur à fournir au bouilleur.

Le cas avec un faible excès du réactif R_1 est meilleur que celui avec un grand excès en réactif R_1 en terme de quantité de produits P obtenue au résidu qui est supérieure. Cependant, la chaleur à fournir au bouilleur est plus importante.

Tableau 4-11. Récapitulation des paramètres opératoire et performances de la colonne.

Proportion des réactifs dans l'alimentation	Paramètres opératoires de la colonne				Performances de la colonne			
	r	Q_B (kW)	NET	NET réactifs	Pureté en produit P en % molaire	$\tau_{P,B}$	\Re	$\Re * \tau_{P,B}$
Equimolaire	infini	5280	22	2	99,98	99,70	99,92	99,62
Faible excès en réactif R_1 (0,55)	10,65	1290	17	4	99,97	98,29	99,87	98,16
Grand excès en réactif R_1 (0,60)	4,56	1110	17	4	99,96	95,31	99,69	95,01

L'étude de cet exemple académique a permis de valider le logiciel dans le cas du système réactifs hypothétique étudié mettant en œuvre une réaction en phase vapeur avec une configuration de colonne hybride à une alimentation.

A partir de la connaissance des propriétés thermodynamiques du système et des données concernant la réaction chimique mise en œuvre, la méthodologie de conception proposée fournit une configuration de procédé et des paramètres opératoires permettant d'atteindre des objectifs fixés. Ces objectifs sont exprimés pour l'exemple traité en termes de quantité de produit récupéré au résidu et de pureté.

Les hypothèses formulées dans le cadre des étapes d'analyse de faisabilité (débits infinis, effets thermiques négligés) et de synthèse (effets thermiques négligés), sont rarement vérifiées. A ce niveau, on met en évidence l'intérêt de la méthodologie de l'approche de conception permettant d'affiner progressivement le modèle représentatif du procédé et d'obtenir finalement, en phase de conception finale, une configuration de colonne prenant en compte tous les phénomènes physiques et chimiques mis en jeu y compris les effets thermiques.

4.5. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté, en premier, un modèle mathématique général pour l'analyse des systèmes réactifs en équilibre liquide-vapeur applicable quelque soit la phase de réaction (liquide et/ou vapeur) et indépendamment du modèle utilisé pour la représentation des équilibres chimiques et entre phases et des lois cinétiques.

Dans un second point, nous avons étendu les différentes méthodes constituant l'approche de Théry (2002), initialement limitée aux réactions en phase liquide, pour traiter des systèmes sièges de réactions chimiques ayant lieu en phase liquide ou vapeur avec l'hypothèse de réactions instantanément

équilibrées. Ainsi, nous avons étendu les méthodes dédiées à l'analyse de faisabilité : l'analyse du réseau de courbes de résidu et de condensation réactifs, la méthode d'analyse des régimes permanents et la méthode de conception à partir des valeurs aux frontières. On s'est intéressé pour chaque méthode de conception, à l'extension en mettant l'accent sur les spécificités des systèmes réactifs en phase vapeur en terme d'écriture des hypothèses, des équations du modèle et du mode de calcul et d'analyse.

Dans la troisième section, nous avons appliqué l'approche de conception ainsi étendue sur un exemple académique, ce qui a permis d'illustrer l'utilisation de l'approche de conception ainsi étendue aux réactions en phase vapeur et de valider le logiciel développé.

Dans le chapitre 5, l'approche de conception étendue aux réactions en phase vapeur sera appliquée à un exemple d'intérêt industriel : la production d'hydrogène par le cycle thermochimique I-S.

CHAPITRE 5

APPLICATION A LA PRODUCTION D'HYDROGENE

Chapitre 5. APPLICATION A LA PRODUCTION D'HYDROGENE	146
5.1. HYDROGENE : VECTEUR D'ENERGIE DU FUTUR.....	146
5.2. PROCEDES DE PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DE SOURCES NON FOSSILES	147
5.2.1. Production d'hydrogène à partir de la biomasse	147
5.2.2. Production d'hydrogène à partir de l'eau.....	148
5.2.2.1. Electrolyse de l'eau	149
5.2.2.2. Cycles thermochimiques	150
5.3. CYCLE THERMOCHIMIQUE I-S POUR LA PRODUCTION D'HYDROGENE : LES DIFFERENTS DEVELOPPEMENTS DU CYCLE	152
5.3.1. Distillation extractive de la phase de HI avec H_3PO_4	155
5.3.2. Membrane sélective pour la concentration de la phase de HI	155
5.3.3. Réacteur à membrane permselective à H_2 pour la réaction de décomposition de HI	156
5.3.4. Utilisation d'une cellule électrochimique pour la réaction de Bunsen.....	156
5.3.5. Intégration d'une colonne de distillation réactive pour la décomposition de HI	157
5.4. ANALYSE THERMODYNAMIQUE DU SYSTEME HI-H_2-I_2-H_2O.....	158
5.4.1. Thermodynamique des équilibres entre phases	158
5.4.2. Données sur la réaction chimique de décomposition de HI	160
5.4.3. Modèle thermodynamique adopté pour le système HI- H_2 - I_2 - H_2O	164
5.4.3.1. Modèle de solvation d'Engels	164
5.4.3.2. Constantes d'équilibres chimiques.....	165
5.4.4. Analyse thermodynamique des binaires et du système ternaire non réactif HI- I_2 - H_2O	166
5.4.4.1. Analyse de l'équilibre liquide-vapeur des binaires	166
5.4.4.2. Analyse du système ternaire non réactif HI- I_2 - H_2O	170
5.5. APPLICATION DE L'APPROCHE DE CONCEPTION POUR LA DECOMPOSITION DE HI.....	170
5.5.1. Analyse de faisabilité : analyse du réseau de courbes de condensation réactive.....	171
5.5.2. Synthèse : conception a partir des valeurs aux frontières.....	176
5.5.3. Conception : simulation	179
5.5.4. Comparaison avec les configurations proposées dans la littérature	181
5.6. CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	183

Chapitre 5. APPLICATION A LA PRODUCTION D'HYDROGENE

Introduction

La demande énergétique mondiale en pleine croissance, les réserves limitées en énergies fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon), les incertitudes liées à leur approvisionnement ainsi que les problèmes environnementaux liés à l'effet de serre conduisent à s'orienter vers des procédés s'appuyant sur des sources d'énergies propres non fossiles (éolienne, solaire, nucléaire). Dans ce contexte, l'hydrogène, combustible propre, est considéré ces dernières années comme un des vecteurs d'énergie du futur. En effet, compte-tenu des perspectives qu'offre sa production sur le plan énergétique, économique et environnemental, un plan de recherche visant à analyser les différents procédés de production d'hydrogène à partir de sources non fossiles (eau et biomasse) s'est rapidement développé. Il existe plusieurs procédés de production d'hydrogène à partir d'eau, notamment, l'électrolyse, la photoélectrolyse, la décomposition thermique directe de l'eau et les cycles thermochimiques. Parmi ces différents procédés, le cycle thermochimique iode-soufre (I-S) est considéré comme le plus avantageux [O'Keef et al., 1982] par de nombreux organismes de recherche dont General Atomics Co (GA), le Sandia National Laboratory (SNL) et le Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI). Plusieurs développements ont été réalisés sur ce procédé dans le but d'améliorer ses performances. En particulier, une alternative a été développée à « l'Institut for Technical Thermodynamic » à Aix-la-Chapelle en Allemagne consistant à intégrer un procédé de distillation réactive qui remplace la section de concentration et de décomposition de l'acide hydroiodique [Roth et Knoche, 1989].

Le travail présenté dans ce chapitre s'inscrit dans ce contexte. La première partie présente l'hydrogène comme vecteur d'énergie du futur. La deuxième partie s'intéresse aux procédés de production d'hydrogène à partir de sources non fossiles. Dans la troisième partie, on s'intéresse au procédé de production d'hydrogène par le cycle thermochimique I-S et on présente les différents développements effectués sur ce cycle.

L'intégration d'un procédé de distillation réactive dans le procédé est l'un des développements prometteurs qui permettrait d'améliorer l'efficacité du cycle. Ce procédé fera

l'objet de la quatrième partie de ce chapitre. On s'intéressera à la caractérisation du système HI-H₂-I₂-H₂O du point de vue de la thermodynamique et de la réaction.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre est consacrée aux résultats obtenus à l'issue de l'application de l'approche de conception étendue de procédés de distillation réactive. Nous comparons la configuration de colonne obtenue avec celles présentes dans la littérature.

Le travail présenté dans ce chapitre a conduit à ce jour à la production scientifique suivantes :

- **1 communication orale dans un congrès international**

[1] B. Belaïssaoui, R.Théry, X.M. Meyer, M. Meyer, V. Gerbaud, X. Joulia, 10-14 **juillet 2005**, Vapour reactive distillation process for hydrogen production by HI decomposition from H₂O/HI/I₂ solution, **7th word congress of chemical engineering SECC– Glasgow 2005**.

- **1 communication orale dans un congrès national**

[2] B. Belaïssaoui, R.Théry, X.M. Meyer, M. Meyer, V. Gerbaud, X. Joulia, X^{ème}, 20 -22 **septembre 2005**, Procédé de distillation réactive en phase vapeur pour la production d'hydrogène par décomposition de l'iodure d'hydrogène à partir de solutions de H₂O / HI/ I₂, **X^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés SFGP- Toulouse 2005**.

- **1 publication soumise sélectionnée dans le cadre du X^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés SFGP- Toulouse 2005.**

[3] B. Belaïssaoui, R.Théry, X.M. Meyer, M. Meyer, V. Gerbaud, X. Joulia, Vapour reactive distillation process for hydrogen production by HI decomposition from H₂O/HI/I₂ solution, soumise pour publication dans le journal : « Chemical Engeneering and Processing » pour édition dans un numéro « spécial congrès » au printemps 2006.

5.1. **Hydrogène : vecteur d'énergie du futur**

Aujourd'hui, 81% de l'énergie mondiale provient de la combustion des hydrocarbures [association française de l'hydrogène, février 2004]. Ces ressources fossiles satisferont encore en 2050 plus de 60 % (contre 85 % aujourd'hui) des besoins mondiaux en énergie qui auront doublé. Le complément ne pourra être fourni que par les énergies renouvelables et nucléaires. Les émissions résultantes de CO₂ dépasseront largement le seuil de concentration de 500 ppmv au delà de l'inacceptable pour notre environnement (le niveau actuel est de 370 ppmv). Les solutions envisageables pour limiter les émissions de CO₂ issues des énergies fossiles sont :

- ◆ La séquestration, qui consiste à transformer le combustible fossile pour en extraire les atomes de carbone qui, une fois transformé en CO₂ et stocké ensuite dans des réservoirs géologiques. Le reformage est ensuite opéré sur le gaz de synthèse résultant.
- ◆ L'utilisation d'énergies alternatives pour fournir de l'électricité (photovoltaïque, éolienne, géothermique) qui peut être transformée en hydrogène (par électrolyse), stockée ou utilisée dans des systèmes mobiles (transports) ou fixes (industries). Ces énergies alternatives peuvent, également, fournir de l'hydrogène directement à partir de l'eau (thermochimie) ou indirectement (transformation de la biomasse).

La quantité d'atomes d'hydrogène est très abondante sur Terre sous forme d'eau. La molécule d'hydrogène possède un très haut pouvoir calorifique (120 MJ/Kg), soit 2,2 fois celui du gaz naturel. Sa combustion avec l'oxygène ne produit que de l'eau et fait donc de l'hydrogène un carburant propre. Il est le combustible idéal des piles à combustibles (convertisseur d'énergie), le moyen le plus efficace pour convertir l'énergie chimique en énergie électrique. Le concept de « l'économie de l'hydrogène » [Agrawa *et al.*, 2005] est donc né selon lequel l'hydrogène remplacerait les carburants usuels et serait la source de l'électricité produite.

La consommation mondiale en hydrogène est estimée à 550 milliards Nm³/an cela ne représente que 1,5% de la production mondiale en énergie primaire [association française de l'hydrogène, février 2004]. Actuellement, l'hydrogène est utilisé dans de multiples applications notamment dans l'industrie chimique et pétrochimique [synthèse de l'ammoniac (la moitié de la consommation mondiale), du méthanol, de colorants et de l'eau oxygénée], dans l'industrie verrière, électronique (puces d'ordinateurs), alimentaire (corps gras insaturés) et en métallurgie.

Les scientifiques, les industriels et les politiques sont tous unanimes sur le choix de l'hydrogène comme vecteur d'énergie du futur. Ainsi, tous les pays industrialisés ont aujourd'hui lancé de grands programmes de recherche, de développement et de démonstration dans toute la chaîne verticale qui mène de la production à l'utilisation de l'hydrogène, ainsi que dans les voies transversales comme la sûreté, la sécurité, les normes et réglementations, la formation et les impacts socio-culturels [Clefs CEA, 2004-2005].

5.2. Procédés de production de l'hydrogène à partir de sources non fossiles

Il existe plusieurs voies de production d'hydrogène à partir de sources non fossiles telles que la biomasse ou l'eau.

5.2.1. Production d'hydrogène à partir de biomasse

L'utilisation de la biomasse et des déchets comme source d'énergie ou pour la production d'hydrogène et de biocarburants constitue une alternative particulièrement attrayante et un enjeu majeur pour l'avenir. Quatre voies sont envisageables :

- La combustion ou l'incinération : elle produit essentiellement de la chaleur autour de 650°C. C'est un complément économiquement difficile à valoriser.
- La méthanisation : la fermentation anaérobie d'algues, de déjections animales ou de déchets ménagers. L'électricité et la chaleur sont obtenues par combustion.
- La fermentation alcoolique des produits sacchararifières (betterave, canne à sucre, amylacés) : de l'éthanol est obtenu après distillation mais le rendement global est pénalisé par les coûts associés à la culture des plantes et à l'opération de distillation.
- La transformation thermochimique qui conduit à la gazéification des substances organiques et végétales. Cette filière représente le plus fort potentiel énergétique pour la fabrication de carburants.

La figure 5-1 présente un schéma décrivant les différentes étapes de la transformation thermochimique de la biomasse.

Après l'opération de séchage de la biomasse, la thermolyse permet la dégradation thermique des produits. La gazéification du carbone se poursuit jusqu'à des température de 1000°C. Le gaz obtenu peut être brûlé pour obtenir de la chaleur, de l'énergie mécanique et de l'électricité. Il peut également être utilisé par le procédé Fischer-Tropsch pour la synthèse d'hydrocarbures utilisables comme carburant liquide. Ce gaz de synthèse peut subir une purification pour obtenir de l'hydrogène, combustible propre et renouvelable pour les piles à combustibles.

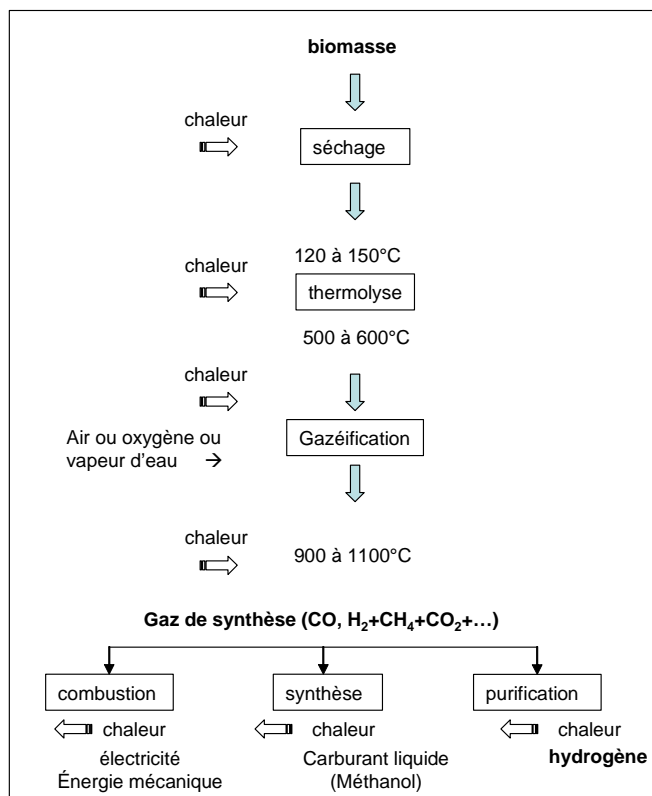


Figure 5-1. Etapes de la transformation thermochimique de la biomasse [Clefs CEA, 2004-2005].

5.2.2. Production d'hydrogène à partir d'eau

La figure 5-2 présente un schéma simplifié des procédés de production d'hydrogène à partir d'eau et illustre les interactions entre les sources d'énergies nucléaire et solaire et les vecteurs d'énergie que sont l'électricité et l'hydrogène.

La production d'hydrogène à partir de l'eau peut être réalisée par quatre voies différentes :

- la photoélectrolyse de l'eau : basée sur la dissociation de la molécule d'eau par photoélectrolyse en utilisant la lumière du soleil par éclairage d'un photocatalyseur à semi-conducteur. Les performances de ce procédé restent faibles : autour de 12-16% [association française de l'hydrogène, février 2004].
- la décomposition thermique directe de l'eau : elle nécessite des températures élevées, inaccessibles industriellement d'environ 4700°K [Funk J., 2001].
- l'électrolyse de l'eau,
- les cycles thermochimiques.

Ces deux derniers procédés sont en compétition pour la production d'hydrogène. Les deux sections suivantes apportent plus de détails sur ces procédés.

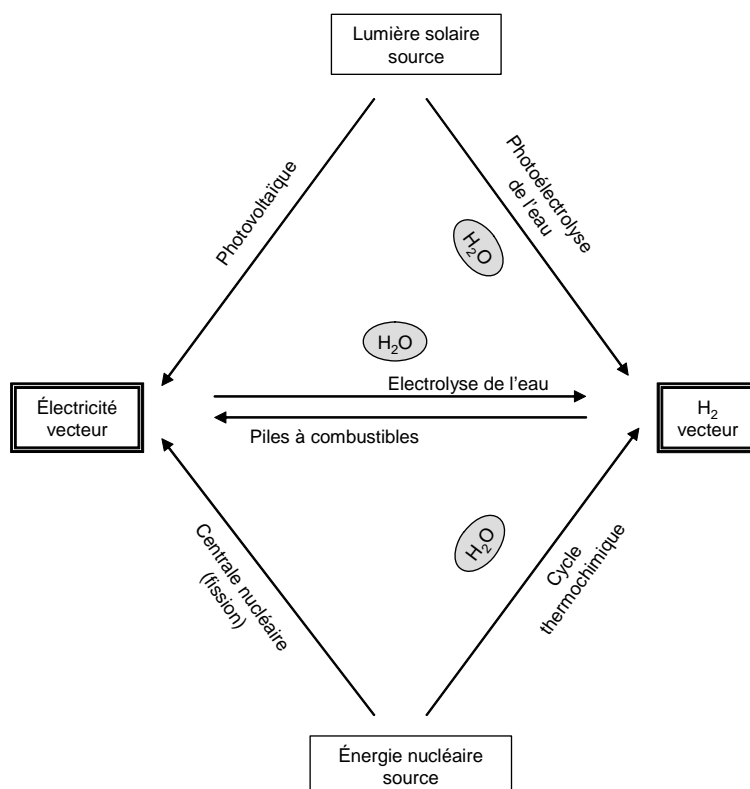


Figure 5-2. Procédés de production d'hydrogène à partir d'eau : interaction entre sources d'énergie et vecteurs d'énergie.

5.2.2.1. Electrolyse de l'eau

L'électrolyse consiste à imposer un courant électrique traversant l'électrolyte. Deux réactions se déroulent une à l'anode et l'autre à la cathode. La figure 5-3 présente un schéma de principe de ce procédé.

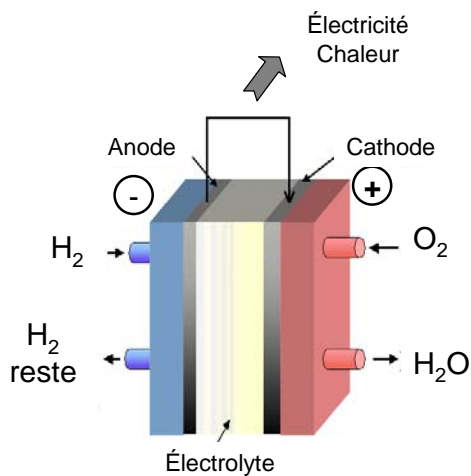
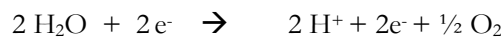


Figure 5-3. Schéma de principe de l'électrolyse.

Dans le cas d'une membrane échangeuse de protons, les réactions suivantes ont lieu :

A l'anode, des électrons sont formés suite à l'oxydation de l'eau en oxygène et en protons (oxydation) :



A la cathode, les protons, passés à travers la membrane, réagissent avec les électrons pour donner de l'hydrogène (réduction) :



La réaction globale décrit la décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène:



Etant donné que l'enthalpie de dissociation de l'eau est de 285 kJ/mole, il faut nécessairement un apport d'énergie électrique. Vu le prix élevé de l'électricité, le coût de l'électrolyse est bien supérieur à celui du reformage. Le rendement énergétique global de l'électrolyse est en pratique de l'ordre de 65 %. Aujourd'hui l'électrolyse de l'eau produit seulement 2% de l'hydrogène mondial, notamment dans les applications qui exigent de petits volumes d'hydrogène de grande pureté.

Ils existent différents types d'électrolyse, classés en fonction de l'électrolyte utilisé ou du domaine de température opératoire. L'électrolyse à électrolyte solide céramique à haute température est le plus prometteur car ce procédé permet d'utiliser un appoint nucléaire [Buteau *et al.*, 1993].

5.2.2.2. Cycles thermochimiques

On entend par cycle thermochimique un cycle comprenant plusieurs réactions chimiques par l'apport de réactifs intermédiaires, intégralement régénérés au cours du processus de production, de manière que le bilan global se réduise à la simple réaction de dissociation de l'eau. L'utilisation de cycles thermochimiques pour la production d'hydrogène est largement étudiée depuis les années 60, car ils présentent le très grand avantage théorique de diminuer le niveau de température nécessaire à la dissociation de l'eau par rapport à la température de décomposition de l'eau qui avoisine les 4000K.

La thermochimie de dissociation de l'eau est un procédé endothermique, il doit être alimenté par une source de chaleur disponible à un niveau de température compris entre 750 et 850°C selon les procédés. Deux sources non fossiles sont exploitables : un concentrateur solaire (ensoleillement direct important, nécessité d'une monture qui suit le soleil, intermittence et variations de la production) ou un réacteur nucléaire à gaz à haute température « HTGR ». Le couplage d'une unité thermochimique à une source de chaleur nucléaire paraît prometteur de point de vue énergétique. Des études sur ce couplage ont été menées par le Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI), le International Atomic Energy Research Initiative (IAEA), General atomics (GA), le Sandia National Laboratory (SNL).

La figure 5-4 représente un schéma simplifié du couplage d'une unité thermochimique à une source de chaleur de nature nucléaire.

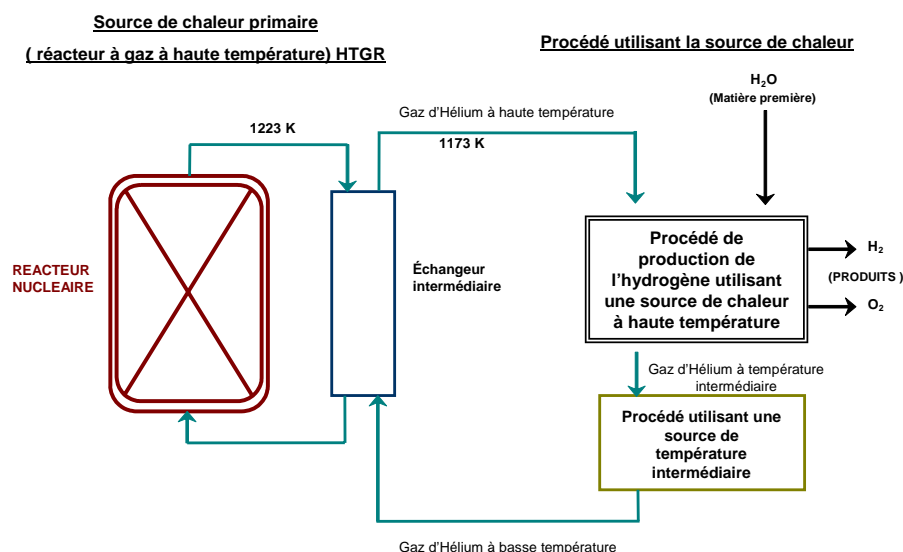


Figure 5-4. Couplage d'une unité thermochimique à un réacteur nucléaire (HTGR).

Le réacteur à gaz à haute température (HTGR) apporte une énergie thermique à haute température. L'échangeur intermédiaire chauffe le courant d'hélium gazeux qui servira de source de chaleur au procédé thermochimique pour la production d'hydrogène à partir d'eau. Le courant d'hélium gazeux sortant du procédé est une source d'énergie de température moyenne de 673-873 K, pouvant être utilisé améliorant ainsi le rendement énergétique du procédé.

Actuellement, les cycles thermochimiques sont en stade de développement et ne sont donc pas encore commercialisés.

La mise en œuvre industrielle de la production massive de l'hydrogène à partir d'un réacteur nucléaire, nécessitera de lever un certain nombre de verrous qui ne sont pas tous de nature technique : sûreté (avec la prise en compte du triple risque : nucléaire, chimique et celui lié à l'hydrogène), acceptabilité du public et infrastructure appropriée. Néanmoins, l'accroissement considérable au USA, au Japon et en Europe des engagements financiers sur la recherche et le développement dédiés aux piles à combustibles et à la filière de l'hydrogène devrait permettre de progresser de façon significative.

Plusieurs critères de sélection ont été proposés par différents organismes afin de choisir le cycle thermochimique « optimum ». Parmi ces critères, on peut citer par ordre d'importance :

- Le rendement thermique,
- Le taux de conversion des réacteurs chimiques,
- La toxicité des éléments,

- L'abondance et le coût des réactifs,
- Les problèmes de séparation,
- Les problèmes de corrosion,
- Les problèmes de maintenance,
- La température maximale du procédé,
- Les problèmes de transfert de chaleur.

En avril 2002, le programme de National Environmental Research Institute (NERI) qui regroupe le Sandia National Laboratory (SNL), General Atomics (GA) et l'université de Kentucky a fait ressortir deux cycles : I-S et UT3 [O'Keef et al., 1982]. Le cycle retenu par cet institut est le cycle I-S. Ce procédé a fait l'objet de nombreuses études d'équipes de recherche car il présente l'avantage de ne faire intervenir que des liquides et des gaz.

Le JAERI (Japan Atomic Energy Research Institute) estime que le rendement théorique du cycle I-S serait compris entre 47% et 50% sans cogénération et proche de 60% avec cogénération (production d'électricité) et que le coût de production de l'hydrogène par le procédé I-S serait 60% moins cher que par l'électrolyse de l'eau.

Le cycle thermochimique I-S est présenté en détail dans la section qui suit.

5.3. Cycle thermochimique I-S pour la production d'hydrogène : les différents développements du cycle

Le cycle thermochimique I-S est un procédé qui a été développé par General Atomics (GA) [O'Keef et al., 1982]. La première unité pilote du cycle I-S a été construite en 1977 par GA en collaboration avec le Département Américain de l'Energie (DOE) dans le but d'étudier les différentes étapes d'obtention de l'hydrogène (interactions et influences entre étapes, effet de la séparation entre phases, réactions secondaires etc.). Actuellement, d'importants programmes de recherche et de développement de ce cycle sont étudiés. En effet, le programme européen Hythec (2004) [Clefs CEA, 2004-2005], permettra d'étudier quelques points particuliers comme la distillation par membrane, les équilibres liquide-vapeur des mélanges HI-H₂O-I₂ et la décomposition de l'acide sulfurique. Au JAERI en 2002, un pilote de laboratoire d'une capacité de production de 50 l/h d'hydrogène a été développé. Récemment, des accords de collaboration ont été signés entre le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) et le DOE dans le cadre du programme GEN IV, pour évaluer de façon détaillée les potentialités de ce cycle [Clefs CEA, 2004-2005]. Ce travail de collaboration Franco-Américaine prévoit la réalisation pour 2008 d'une boucle intégrée produisant 100 l d'H₂/h, la construction et l'exploitation d'une boucle de démonstration de 150 m³ d'H₂/h, pour la période 2007-2011.

Le procédé d'origine a fait l'objet de plusieurs développements, c'est l'objet de cette section.

Le cycle thermochimique iode-soufre (I-S) comporte trois réactions principales, dont la somme est équivalente à la réaction de dissociation de l'eau avec recyclage des éléments soufrés et iodés comme illustré sur la figure 5-5.



Les entrées du cycle sont l'eau et la chaleur, les sorties sont l'hydrogène et l'oxygène avec recyclage des éléments soufrés et iodés.

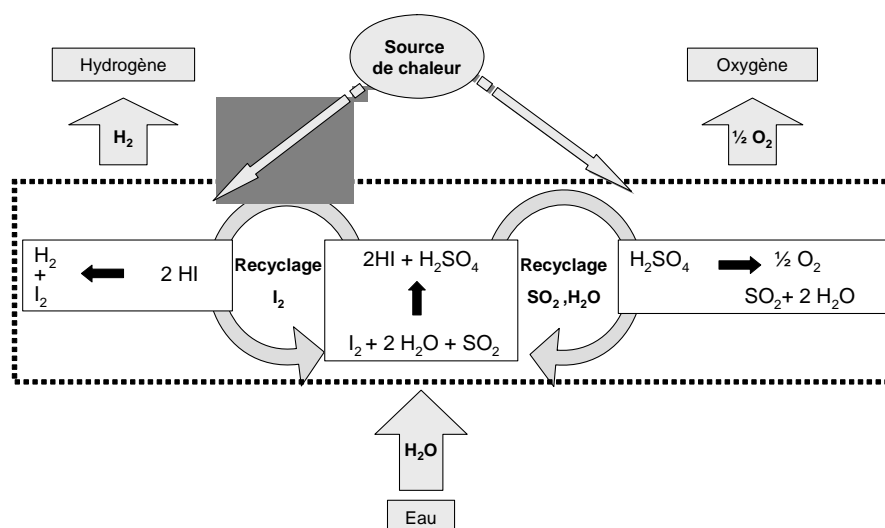


Figure 5-5. Concept du cycle (I-S).

Ces réactions génèrent trois sections dans le cycle. La figure 5-6 représente un schéma simplifié du cycle thermochimique iode-soufre d'origine [O'Keefe *et al.*, 1982].

Section I :

La première réaction R_1 , est appelée réaction de Bunsen. Elle est exothermique ($\Delta H_r = -220 \text{ kJ/mol}$), se déroule en phase liquide et produit deux phases acides immiscibles : la phase 1, légère, composée d'acide sulfurique et la phase 2, dense, mélange de l'iodure d'hydrogène, d'eau et d'iode. La séparation de ces deux phases est favorisée par un excès de l' I_2 et d' H_2O . L'influence de l'excès d' I_2 et de la température sur la composition des deux phases a été étudiée [Sakurai *et al.*, 1999, 2000a]. L'excès d' I_2 forme un complexe avec HI, de formule HI_x , qui se solvate en présence d'eau pour former la phase 2. Ces deux phases acides

sont concentrées puis décomposées suivant les réactions R_2 et R_3 dans les sections II et III respectivement.

Section II :

La réaction R_2 est la réaction endothermique de décomposition de l'acide sulfurique en eau, oxygène et en dioxyde de soufre ($\Delta H_r = 185,37 \text{ kJ/mol}$). Elle procède à une température d'environ 1123K dans un réacteur catalytique en phase gazeuse.

Section III :

La réaction R_3 est la réaction de décomposition de HI qui suscite notre attention. Cette réaction est limitée par l'équilibre chimique et faiblement endothermique ($\Delta H_r = 12 \text{ kJ/mol}$). A l'exception de l'hydrogène et de l'oxygène, les produits des deux dernières réactions et l'excès d'eau et d'iode sont recyclés comme réactifs au niveau de la réaction de Bunsen.

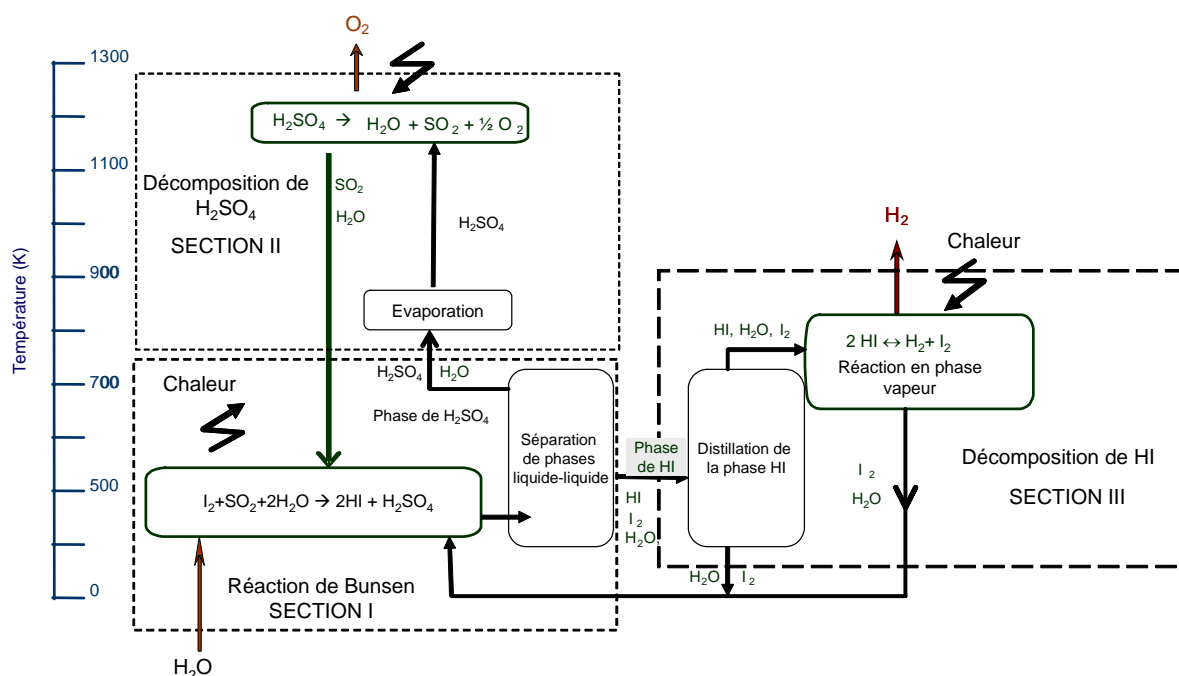


Figure 5-6. Schéma simplifié du cycle I-S d'origine [O'Keef *et al.*, 1982].

Ce procédé présente trois inconvénients majeurs :

- 1- Le taux de décomposition de HI est limité par l'équilibre chimique. La conversion à l'équilibre à 723K est de 22,4%.
- 2- Le recyclage d'eau et d'iode entre la section I où a lieu la réaction de Bunsen et la section III. En effet, une quantité d'eau et d'I₂ en excès est nécessaire pour stabiliser et séparer les deux phases obtenues au niveau de la réaction de Bunsen.

- 3- La composition azéotrope obtenue en tête de colonne alimentant la réaction de décomposition de HI est pauvre en HI (13% molaire).

Pour remédier à ces problèmes, plusieurs développements ont été effectués, ils ont concerné particulièrement la section III du cycle i.e la section de concentration et de décomposition de HI.

5.3.1. Distillation extractive de la phase de HI avec H_3PO_4

Le groupe GA a proposé de traiter la phase de HI issue de la réaction de Bunsen « $HI-I_2-H_2O$ » avec de l'acide phosphorique concentré pour obtenir du HI pur. Une teneur de 99,7 % de HI est obtenue en phase vapeur. L'iodure d'hydrogène (HI) est ensuite dissocié suivant la réaction R_3 en présence de catalyseur en phase gazeuse. Roth et Knoche (1989) ont démontré que l'un des points faibles de ce procédé est qu'une grande quantité d'énergie électrique est ensuite nécessaire pour l'étape de reconcentration de H_3PO_4 . L'investissement nécessaire est important ; il représente environ 44 % du coût d'investissement global.

5.3.2. Une membrane sélective pour la concentration de la phase de HI

Ce procédé utilise une opération d'électro-électrodialyse (EED) pour la concentration de la solution de HI issue de la réaction de Bunsen [Arifal *et al.*, 2002, Onuki *et al.*, 2001].

Le concept de l'EED est schématisé sur la figure 5-7. La présence de la membrane sélective échangeuse de cations H^+ permet l'augmentation de la concentration de HI au concentrat et sa diminution au diluat.

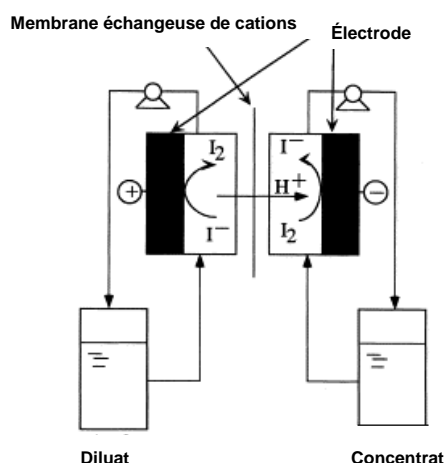


Figure 5-7. Concept de l'EED pour la concentration de la phase de HI [Arifal *et al.*, 2002].

Cette méthode est efficace pour la réduction du recyclage des quantités d'eau après la distillation. Le produit obtenu en tête de la colonne de distillation est concentré au-delà des compositions azéotropiques du système $HI-I_2-H_2O$.

5.3.3. Réacteur à membrane permselective à H₂ pour la réaction de décomposition de HI

L'intégration d'un réacteur à membrane permselective à l'H₂ a été examiné pour améliorer la conversion de la réaction de décomposition de HI [Hwang *et al.*, 2000, 2003, Hwang et Onuki, 2001] et réduire le recyclage de HI vapeur.

Les effets de l'utilisation de l'EDD pour la concentration de la phase de HI issue de la réaction de Bunsen et l'utilisation de la membrane permselective à H₂ pour améliorer la conversion de la réaction de décomposition de HI ont été évalués en terme d'efficacité thermique pour produire l'H₂ via le cycle I-S [Kasahara *et al.*, 2004, Nomura et al., 2005].

5.3.4. Utilisation d'une cellule électrochimique pour la réaction de Bunsen

Il s'agit d'un développement récent, une nouvelle approche, pour réduire la quantité de l'I₂ recyclée vers la réaction de Bunsen [Nomura *et al.*, 2004a,b].

La figure 5-8 montre un schéma du procédé utilisant une cellule électrochimique intégrant la réaction de Bunsen et la séparation des deux acides produit (HI et H₂SO₄).

La figure 5-9 montre le réacteur. Une solution de HI est contenue dans le côté cathode et l'iode recyclé alimente celle-ci. Une solution de SO₂ recyclée alimente le côté anode. Les réactions aux électrodes peuvent être décrites comme suit :

- Réaction à l'anode : $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
- Réaction à la cathode : $\text{I}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{HI}$
- Réaction totale : $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$ (Réaction de Bunsen).

Les solutions de H₂SO₄ et de HI sont obtenues séparément des deux côtés de la membrane échangeuse de cations.

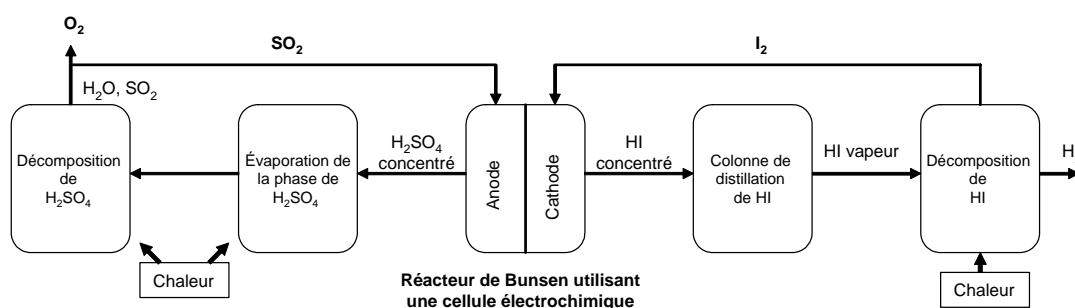


Figure 5-8. Procédé basé sur une cellule électrochimique pour la réaction de Bunsen.

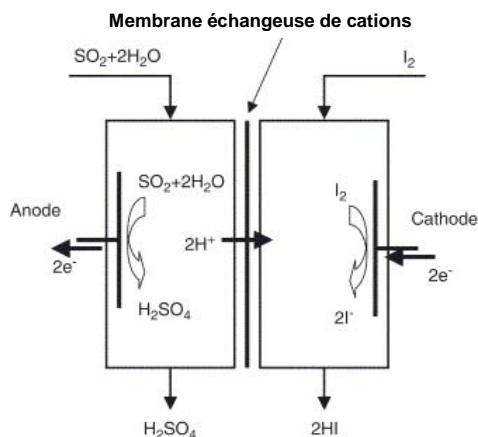


Figure 5-9. Schéma d'une cellule électrochimique

Ce procédé présente 3 avantages :

- 1- Réduction du recyclage de l' I_2 par la suppression du séparateur liquide –liquide : 93% de l'excès d' I_2 est réduit par l'utilisation de ce réacteur, ce qui réduit le coût total de la production de H_2 de 23%,
- 2- Augmentation de la concentration de HI et H_2SO_4 . Le recyclage de H_2O peut être également réduit,
- 3- Simplification du système par l'intégration de 3 opérations en une seule au sein d'une cellule électrochimique : réaction de Bunsen, séparation des phases riches en HI et en H_2SO_4 et concentration de ces deux phases.

5.3.5. Intégration d'une colonne de distillation réactive pour la décomposition de HI

Un procédé intégrant une colonne de distillation réactive remplaçant les opérations de concentration et de décomposition de HI a été proposée par "l'Institute for Technical Thermodynamics" d'Aix la Chapelle (Allemagne) [Roth et Knoche, 1989]. Elle repose sur la décomposition directe de HI en phase vapeur à partir de solutions de $\text{HI-I}_2\text{-H}_2\text{O}$. L'alimentation de la colonne de distillation réactive issue de la réaction de Bunsen est de composition molaire : $[x_{\text{HI}}=0,10; x_{\text{I}_2}=0,39; x_{\text{H}_2\text{O}}=0,51]$.

La différence de volatilité entre les réactifs et les produits est exploitée et la faible conversion de HI à l'équilibre (22,4 % à 723K) justifie le recours à cette voie de production. En effet, la séparation continue des produits du milieu réactionnel par couplage de la réaction et de la séparation dans une seule colonne de distillation réactive déplace l'équilibre chimique dans le sens de la production de I_2 et H_2 et permet d'augmenter ainsi le taux de conversion de la réaction et de réduire le recyclage de HI vapeur, comme illustré sur la figure 5-10.

Roth et Knoche (1989) prédisent une augmentation du rendement du cycle et 40% de réduction de coût comparé au procédé standard par l'élimination de l'investissement lié à la présence de la séparation de la phase lourde de HI.

Ce procédé sera présenté en détail dans les sections suivantes de ce chapitre.

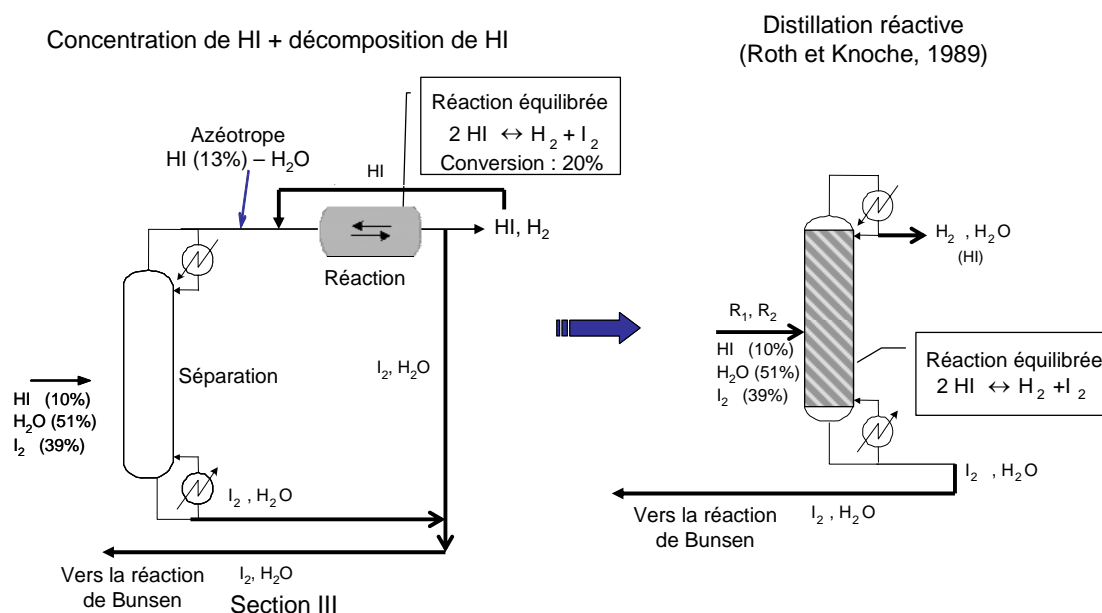


Figure 5-10. Intégration d'une distillation réactive dans le cycle thermochimique Iode –Soufre.

5.4. Analyse thermodynamique du système HI-H₂-I₂-H₂O

Nous présentons ici, une revue des caractéristiques thermodynamiques du système HI-H₂-I₂-H₂O et le modèle thermodynamique adopté dans cette étude. Ensuite, nous présentons les résultats issus de l'analyse des binaires et du ternaire non réactif HI-I₂-H₂O.

5.4.1. Thermodynamique des équilibres entre phases

Le comportement thermodynamique du système HI-H₂-I₂-H₂O est complexe :

- Le binaire HI-I₂ est fortement immiscible,
- Le binaire HI-H₂O forme un azéotrope et donne lieu à une miscibilité partielle.

Il s'en suit que le ternaire HI-I₂-H₂O donne lieu à deux régions distinctes d'équilibre liquide-liquide qui sont des extensions de celles des binaires.

Le système HI-H₂-I₂-H₂O est également caractérisé par trois phénomènes principaux physico-chimiques qui les classent parmi les systèmes fortement électrolytiques :

- La décomposition chimique de HI en phase gazeuse $2\text{HI} \leftrightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2$
- La formation d'ions polyiodides en phase liquide : $\text{I}_2 + \text{I}^- \leftrightarrow \text{I}_3^-$, $\text{I}_2 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{I}_2\text{H}^+$
- La formation de complexes (phénomènes de solvation) : $5 \text{H}_2\text{O} + \text{HI} \leftrightarrow (5 \text{H}_2\text{O}, \text{H}^+) + \text{I}^-$

La figure 5-11 présente une description de la thermodynamique de ce système sous forme schématique

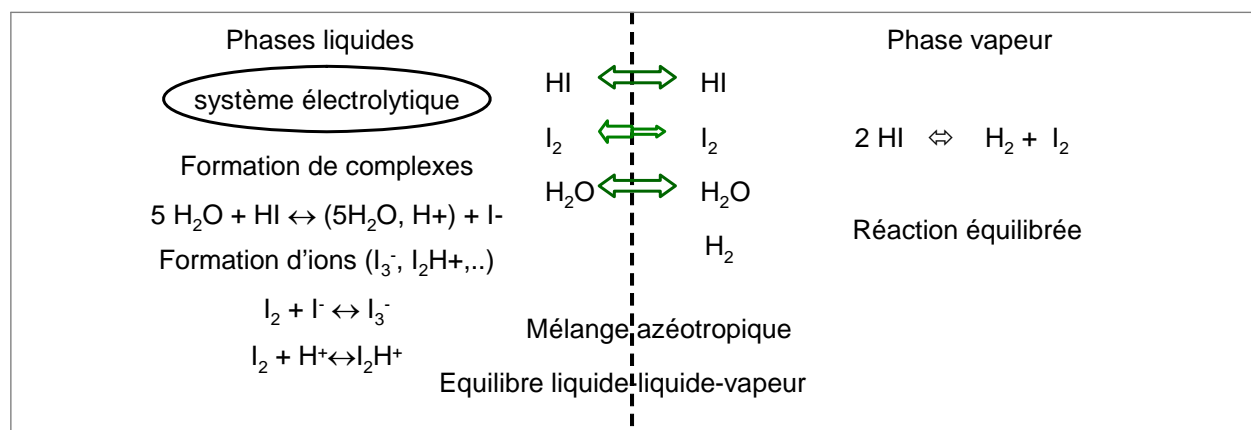


Figure 5-11. Description schématique de la thermodynamique du système HI-H₂-I₂-H₂O.

Le système I₂-H₂O a été étudié par Kracek (1932). Il a mesuré la solubilité de I₂ dans l'eau et mis en évidence la présence d'une région d'immiscibilité se situant entre le point d'équilibre solide-liquide à 385,4K proche du point de fusion de l' I₂ : 386 ,8K et une température supérieure à 553K.

Le système HI-H₂O a été étudié par Wuster (1979) qui a montré que ce système donne lieu à un azéotrope et à des équilibres liquide-liquide.

Le système ternaire HI-I₂-H₂O a fait récemment l'objet d'une revue par Mathias (2005). La phase liquide donne lieu à deux régions d'immiscibilité qui sont les extensions des systèmes partiellement miscibles I₂-H₂O et HI-H₂O : l'une pour des faibles concentrations de HI, due à la très faible miscibilité de l'iode dans l'eau et la seconde pour des concentrations élevées de HI et environ H₂O/I₂ de 30% [Norman *et al.*, 1982]. On note l'absence de données expérimentales dans la région de faibles concentrations de HI.

Engels and Knoche (1986) ont effectué des mesures de pressions totales du système HI-I₂-H₂O pour des rapports de fractions molaires liquides mesurées de $0 \leq x_{\text{HI}}/x_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0,19$ et des températures entre 393K et 573K. Pour des quantités de I₂ faibles et des quantités élevées de HI, une dissociation significative de HI en H₂ et I₂ a été observée. En partant du binaire HI-H₂O, ils ont montré que la ligne des pressions de vapeur minimales du système traverse tout le domaine de concentration vers l'iode pur.

Engels et Knoche (1986) appellent les compositions de HI sur cette ligne les compositions pseudo-azéotropiques.

5.4.2. Données sur la réaction chimique de décomposition de HI

La réaction de décomposition de HI étant endothermique, l'équilibre chimique est donc favorisé par une augmentation de la température. La réaction est lente et nécessite d'opérer à des températures élevées et d'utiliser des catalyseurs afin d'atteindre des vitesses de réactions satisfaisantes. La possible réduction du niveau de température par l'utilisation de catalyseurs permet de réduire la corrosivité associée au mélange HI-I₂ dans l'équipement du procédé. Plus important encore, le fait d'opérer à plus faible température permet de mettre en œuvre la réaction de décomposition de HI dans des conditions où l'iode se condense permettant un déplacement de l'équilibre favorable à la conversion de HI.

Deux laboratoires NCLI (National Chemical Laboratory for Industry, Japan) et General Atomics conduisent des études expérimentales sur la décomposition catalytique de HI gazeux appliquée spécifiquement à la décomposition de l'eau par voie thermochimique

Les travaux du NCLI ont employé les vapeurs de l'azéotrope HI-H₂O comme composition d'alimentation de la réaction. La conversion de HI a été mesurée comme fonction de la température dans l'intervalle 500-800K, pour différents catalyseurs combinant des substrats métalliques. L'utilisation de ces catalyseurs a démontré une approche plus rapide de l'équilibre chimique dans l'intervalle de température cité précédemment

Shindo *et al.*, (1984) ont établi une expression cinétique de la décomposition de HI en utilisant un complexe platinium / γ -alumina comme catalyseur et en se basant sur le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood :

$$r_v = k \frac{P_{HI} (1 - \frac{\sqrt{P_{I_2} P_{H_2}}}{P_{HI} K_P})}{[1 + \sqrt{K_{I_2} P_{I_2}}]^2} \quad \text{en mole de HI / (kg de catalyseur } \times s) \quad [5-1]$$

k est la constante cinétique en mole de HI / (kg de catalyseur \times s) et s'exprime comme suit :

$$k = 7,64 \exp\left(-\frac{27,6}{RT}\right) \quad [5-2]$$

La constante d'adsorption de I₂ s'exprime en kPa et s'écrit comme suit :

$$K_{I_2} = 1,24 \times 10^{-9} \exp\left(-\frac{95,8}{RT}\right) \quad [5-3]$$

K_P est la constante d'équilibre chimique de la réaction de décomposition de HI, elle a été calculée à partir des valeurs de l'énergie libre de Gibbs par la relation suivante :

$$K_p(T) = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ(T)}{RT}\right) \quad [5-4]$$

La constante d'équilibre chimique de la réaction de décomposition de HI en phase vapeur, en faisant l'hypothèse d'un gaz parfait, s'exprime en fonction des pressions partielles des espèces comme suit :

$$K_p = \frac{P_{I_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2}}{P_{HI}} \quad [5-5]$$

avec P_{HI} , P_{I_2} et P_{H_2} les pressions partielles de chaque espèce.

Les travaux de GA partent de HI pur vapeur comme alimentation du réacteur. Le Platine et le Charbon actif ont été étudiés. Le ruthénium sur γ -alumine a aussi été étudié, un brevet américain a été déposé en novembre 1974 qui montre que ce catalyseur est l'un des candidats pour la synthèse de HI et a été choisi comme catalyseur potentiel pour la décomposition de HI.

O'keef *et al.* (1980) suggèrent d'utiliser un catalyseur avec une grande capacité d'adsorption de I_2 à sa surface pour augmenter la formation de H_2 . Cependant, la réaction peut s'arrêter par saturation de la surface du catalyseur par I_2 .

La décomposition de HI en phase liquide a été étudié par General Atomics comme une autre méthode pour augmenter la conversion de HI. L'iode formé à la surface du catalyseur est dissous, HI garde un bon contact avec la surface active et un grand niveau de réactivité en présence de I_2 .

Par ailleurs, Engels et Knoche (1986) ont montré que, comparé à la réaction en phase vapeur homogène, la dissociation directe à partir de solutions de HI- I_2 - H_2O où les compositions de HI sont supérieures aux compositions pseudo-azéotropiques et où de faibles quantités de I_2 sont présentes, permettait d'obtenir des pressions de vapeur d'hydrogène supérieures à celles obtenues par réaction en phase vapeur homogène. Ils expliquent ceci par le fait que la phase liquide absorbe la majorité de l'iode de la phase vapeur déplaçant fortement l'équilibre chimique dans le sens de la décomposition de HI.

Les expériences menées par Berndhauser et Knoche (1994) confirment cette tendance.

Sur la base de ces observations, la pression opératoire de la colonne de distillation réactive proposée par Roth et Knoche (1989) est de 22 bars. Cette pression correspond à la pression minimale de l'alimentation liquide saturée pour être dans les conditions favorables à la production de l'hydrogène.

La figure 5-12 montre un digramme d'équilibre de phases du système H_2O -HI- I_2 pour une fraction molaire de I_2 constante de 39% (correspondant à celle de l'alimentation issue de la réaction de Bunsen). Ce diagramme représente les pressions de vapeur du système en fonction de la fraction molaire de HI en phase liquide et vapeur pour différentes températures. Roth et Knoche (1989) montrent alors que la composition du point azéotrope varie peu avec la température et que pour une fraction molaire de 10% de HI correspondant à l'alimentation issue de la réaction de Bunsen, la pression de 22 bars correspond bien à la pression minimale pour être à droite du point azéotrope où la composition de HI est supérieure à celle du point azéotrope. La température de l'alimentation correspondante est alors de 535K (262°C).

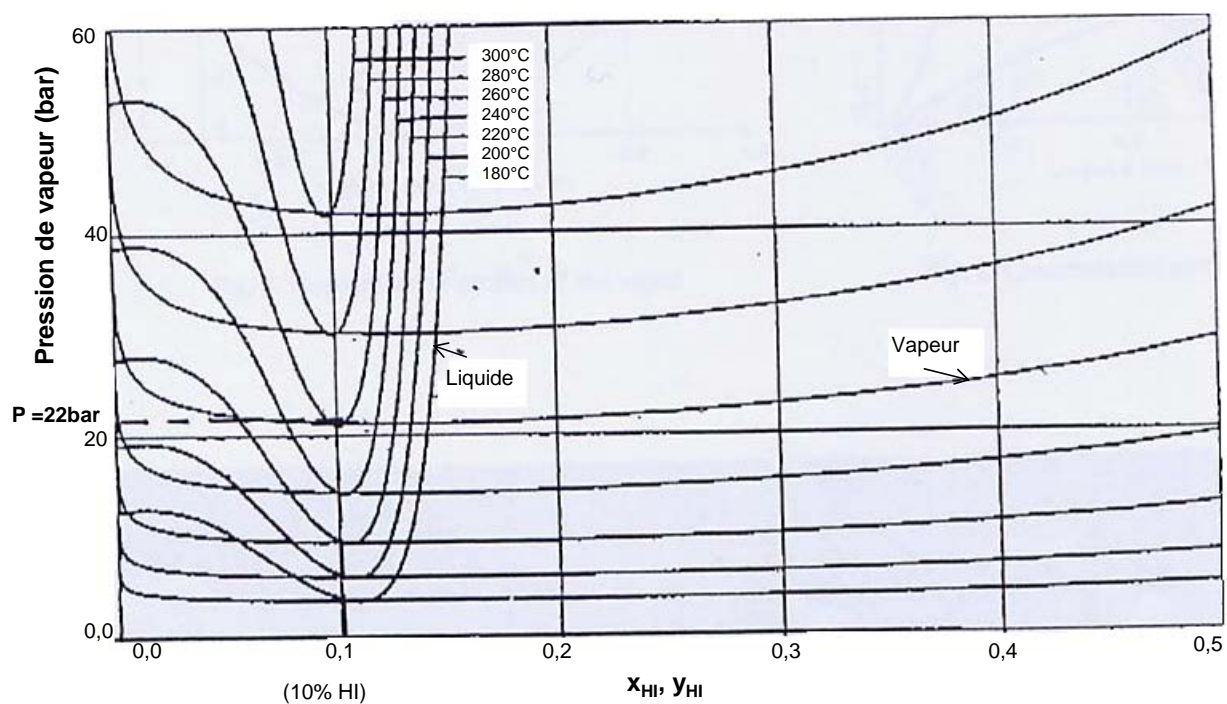


Figure 5-12. Diagramme d'équilibre de phases du système $\text{H}_2\text{O-HI-I}_2$ pour $x_{\text{I}_2}=39\%$ - Influence de la température sur le point azéotropique [Roth et Knoche, 1989].

Le tableau 5-1 présente un récapitulatif des études réalisées sur le système $\text{I}_2\text{-H}_2\text{-HI-H}_2\text{O}$ et sur la réaction de décomposition de HI d'un point de vue cinétique et thermodynamique.

Tableau 5-1. Etudes sur le système I₂-H₂-HI-H₂O

	Conditions expérimentales	Résultats		
		Thermodynamique	Cinétique	Conditions favorables à la décomposition de HI
Kracek (1931)	<ul style="list-style-type: none"> • Binaire I₂-H₂O 	Mesure de la solubilité de I ₂ dans l'eau et mise en évidence de la présence d'une région d'immiscibilité		
Wuster (1979)	<ul style="list-style-type: none"> • Binaire HI-H₂O 	Mise en évidence de la présence de l'azéotrope binaire HI-H ₂ O et d'une région d'immiscibilité		
O'keefe et Norman (1980)	<ul style="list-style-type: none"> • Catalyseurs : l'or, le platine, charbon pyrolytique et charbon actif 	<ul style="list-style-type: none"> • Conversion à l'équilibre de 24% à 500°C. (réaction en phase gaz homogène). 	<ul style="list-style-type: none"> • Cinétique de la réaction de décomposition de HI en phase liquide avec Pt /TiO₂ 	<p>1- L'utilisation de catalyseur permet une réduction de la température permettant de réduire la corrosivité associée au mélange HI -I₂</p> <p>2- Catalyseur avec une grande capacité d'adsorption de I₂ à sa surface pour améliorer la conversion de la décomposition de HI en phase vapeur. Deux réacteurs catalytiques alternatifs sont nécessaires.</p> <p>3- HI liquide pour augmenter la conversion de HI qui garde un bon contact avec la surface active et un grand niveau de réactivité en présence de I₂. Réduction de la taille du réacteur nécessaire par rapport à la réaction en phase gaz homogène.</p>
Norman <i>et al.</i> (1982)	Ternaire HI-I ₂ -H ₂ O	<ul style="list-style-type: none"> • Equilibre liquide-liquide dans la région d'immiscibilité riche en HI 		
Shindo <i>et al.</i> , (1984)	<ul style="list-style-type: none"> • 480K≤T≤700K 		<ul style="list-style-type: none"> • Cinétique de la réaction de décomposition de HI en phase vapeur avec Pt /γ-alumina 	
Engels et Knoche (1986)	<ul style="list-style-type: none"> • 393K≤T≤573K • 0≤x_{HI}/x_{H₂O} (alimentation)≤0.19 	<ul style="list-style-type: none"> • x_{HI,azéo}(compositions pseudoazéotropiques)=f(T,x_{I₂}) 		<ul style="list-style-type: none"> • Conditions favorables à la réaction : <ul style="list-style-type: none"> - quantité de HI suffisante en phase vapeur (x_{HI}>x_{HI,azéo}) - liquide capable d'absorber l'I₂.
Berndhauser and Knoche (1994)	<ul style="list-style-type: none"> • 0<x_{I₂}, alim <4% molaire • 15<x_{HI,alim}<22% molaire • P<20 bar • T<500K 		<ul style="list-style-type: none"> • Corrélation linéaire du taux de décomposition de HI en fonction de l'écart aux compositions azéotropiques • Cinétique de la vitesse de décomposition directe de HI • Cinétiques de la réaction en phase vapeur homogène 	<ul style="list-style-type: none"> • Vitesse de la décomposition directe>vitesse en phase vapeur homogène • Avec un catalyseur adéquat et le concept de décomposition directe de HI, de bonnes vitesses de réaction peuvent être atteintes.

5.4.2.1. Modèle thermodynamique adopté pour le système HI-H₂O-I₂-H₂: Neumann (1987)

Le modèle thermodynamique adopté dans cette étude est basé sur celui de Neumann [Neumann, 1987].

Ce modèle s'appuie sur les hypothèses suivantes :

- ♦ La phase vapeur est considérée comme idéale, en dépit des pressions totales élevées, il s'ensuit que les fugacités vapeurs des constituants sont égales à leurs pressions partielles.
- ♦ En phase liquide, l'équilibre de solvation : $5 \text{ H}_2\text{O} + \text{HI} \leftrightarrow (5\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+) + \text{I}^-$ est pris en compte
- ♦ La formation d'ions polyiodides : $\text{I}_2 + \text{I}^- \leftrightarrow \text{I}_3^-$, $\text{I}_2 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{I}_2\text{H}^+$ n'est pas prise en compte explicitement dans le modèle.

La non-idéalité de la phase liquide est représentée par le modèle de coefficient d'activité NRTL, avec les coefficients d'interaction binaires (incluant les interactions solvant-complexe) estimés à partir des données expérimentales liquide-vapeur d'Engels et Knoche (1986). Ce modèle ne permet pas de prédire les équilibres liquide-liquide-vapeur qui existent dans le système étudié. Notons que les données expérimentales ne sont disponibles que dans la région de démixion riche en HI, et ce sous forme d'isothermes notamment celui à $T = 394\text{K}$.

Neumann s'est basé sur le modèle d'Engels (Dechema) qui prend en compte la solvation des espèces en solution (systèmes électrolytiques).

5.4.2.2. Modèle de solvation d'Engels

Pour un mélange constitué d'un électrolyte et d'un solvant, Engels suppose que les ions en solution sont entourés d'un nuage stable de molécules du solvant qui forment de nouvelles particules appelées « complexes ». L'équation d'équilibre suivante décrit le modèle utilisé :



où les symboles ont les significations suivantes :

m Nombre de solvation (nombre de molécules de solvant utilisées pour solvater une molécule d'électrolyte)

S Solvant (Eau, Méthanol, Ethanol...)

E Electrolyte (LiBr...)

v Nombre de produits de dissociation d'une molécule d'électrolyte

C Complexes composés de molécules de solvant et d'électrolyte

De l'équation [5-1], on obtient l'expression de la constante d'équilibre suivante :

$$K_a = \frac{x_c^v}{x_s^m \cdot x_E} \times \frac{\gamma_c^v}{\gamma_s^m \cdot \gamma_E} \quad [5-7]$$

Où : K_a Constante d'équilibre de la réaction de solvation

x_i Fraction molaire liquide de l'espèce i en solution en prenant en compte la solvation

γ_i Coefficient d'activité de l'espèce i en solution en prenant en compte la solvation

Pour le calcul des coefficients d'activité des différentes espèces présentes en solution (électrolyte, solvant, complexe), le modèle original d'Engels propose l'utilisation des modèles classiques de type WILSON ou NRTL.

Dans ses travaux, Neumann a lissé des données expérimentales sur le système HI-H₂-I₂-H₂O à l'aide d'un modèle NRTL **modifié** [ProSim, rapport d'étude, 2003].

Il a identifié deux jeux distincts de valeurs des paramètres pour les différents binaires présents correspondant aux deux domaines de température : T<150°C et T>150°C.

5.4.2.3. Constantes d'équilibres chimiques

Il a également identifié la loi de calcul de la constante de l'équilibre de solvation $K_a(T)$ comme suit :

$$\ln(K_a) = -8.549 + 6692/T \quad [5-8]$$

avec T en K.

Ainsi que la constante d'équilibre de la réaction de dissociation de HI en **phase gazeuse** $K_r(T)$ exprimée comme suit :

$$K_r = \frac{P_{H_2} \cdot P_{I_2}}{P_{HI}^2} \quad [5-9]$$

où P_i est la pression partielle de l'espèce i

L'expression de la constante d'équilibre de la réaction de dissociation de HI en **phase gazeuse** en fonction de la température a été proposée par [Neumann, 1987] :

$$\ln K_r(T) = -0,03684 - 2772,7729/T \quad [5-10]$$

avec T en K.

A une température moyenne de 530K, la constante d'équilibre chimique est seulement de $K_r=5,15 \cdot 10^{-3}$ ce qui correspond à un taux de conversion de HI de 12,55%.

5.4.3. Analyse thermodynamique des binaires et du ternaire HI-I₂-H₂O non réactif

Dans l'application de l'approche de conception, on utilise le modèle thermodynamique développé par ProSim basé sur le modèle de Neumann [rapport d'étude ProSim, 2003].

L'analyse thermodynamique a été réalisée pour une pression de 22 bars, proposée initialement par Roth et Knoche (1989) comme pression opératoire de la colonne de distillation réactive.

5.4.3.1. Analyse de l'équilibre liquide-vapeur des binaires

Basé sur le modèle thermodynamique présenté dans la section précédente, le calcul de l'équilibre liquide-vapeur des binaires HI-H₂O, I₂-H₂O et HI-I₂ est réalisé.

(a) Binaire HI-H₂O

Sur la figure 5-13, nous comparons les résultats expérimentaux d'Engels et Knoche (1986) avec le modèle que nous avons adopté, basé sur le modèle de Neumann. Cette figure présente le diagramme non réactif P-x-y du binaire HI-H₂O pour des températures de 450K, 500K et 550K. Les points sont les données expérimentales pour lesquelles la dissociation de HI est négligeable et les courbes continues sont les résultats du modèle. On constate que le modèle est capable de décrire le comportement azéotropique du système pour $0 \leq x_{\text{HI}}/x_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0,19$, pour un domaine de températures variant de 393K à 573K et différentes concentrations en iode correspondant aux conditions opératoires des expériences d'Engels et Knoche (1986).

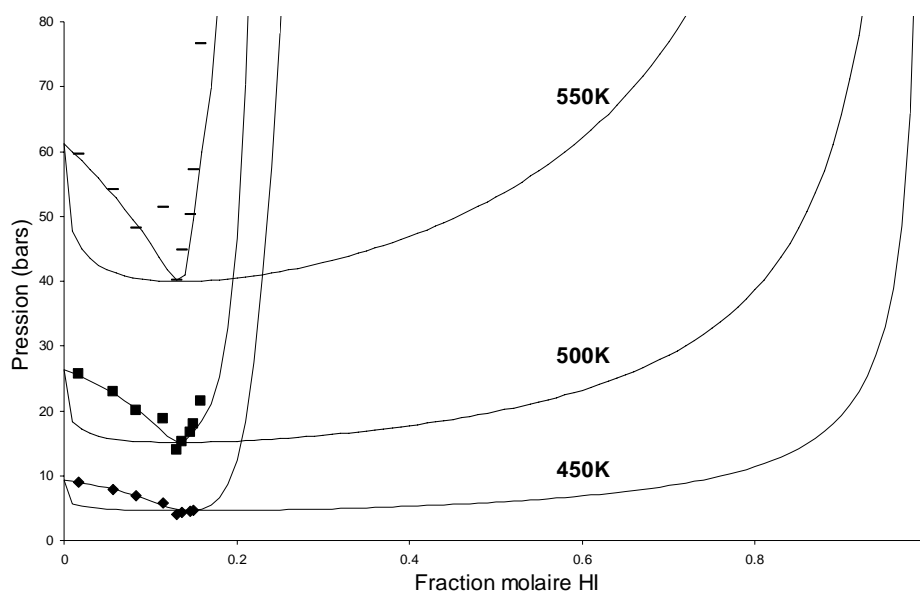


Figure 5-13. Diagramme P-x-y du binaire HI-H₂O : comparaison du modèle de Neumann (courbes continues) adopté avec les données d'Engels et Knoche (1986) (points expérimentaux).

Les figures 5-14 et 5-15 présentent le diagramme Z-Y et les courbes de bulle et de rosée du binaire HI- H_2O à une pression de 22 bars.

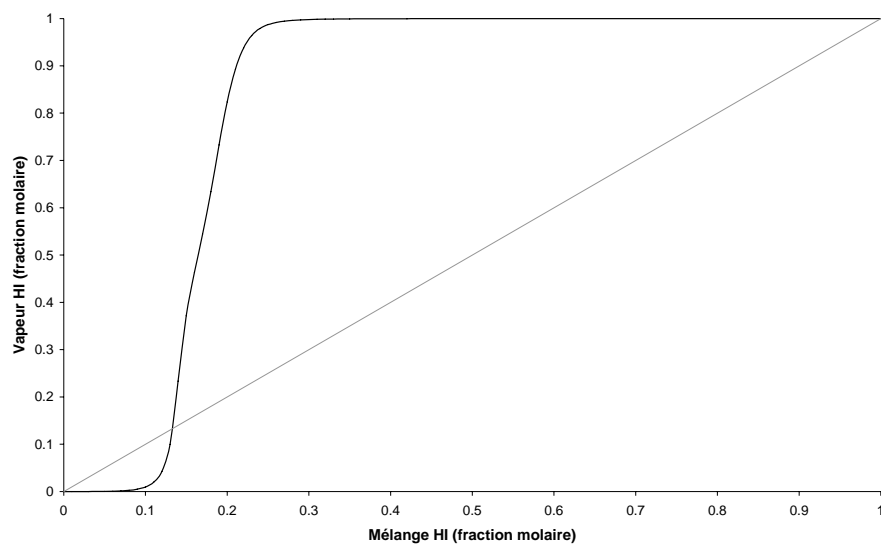


Figure 5-14. Equilibre liquide-vapeur du système HI- H_2O : Diagramme Z-Y à P=22bars.

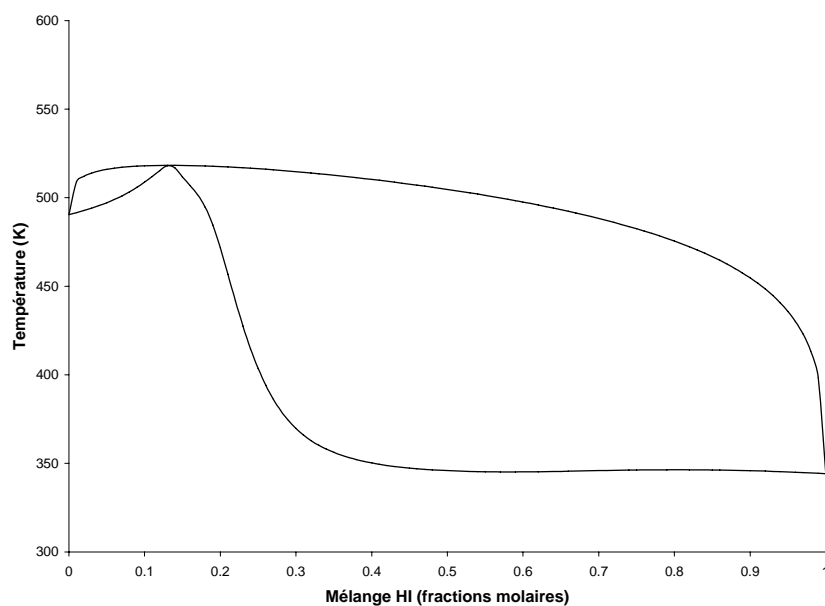


Figure 5-15. Equilibre liquide-vapeur du système HI- H_2O : Diagramme Z-T à P=22bars calculé par le modèle.

Le système présente un azéotrope homogène à la température de 518,28K de composition 0,13 molaire de HI.

Le modèle prédit la présence d'une zone de démixtion à une température de 346,05K, la composition de la phase vapeur est de 0.99962 molaire de HI, les deux phases liquides sont composées respectivement de 0.492892 et de 0.880377 molaire de HI.

(b) Binaire I_2 - H_2O

Les figures 5-16 et 5-17 présentent les courbes de bulle et de rosée du binaire I_2 - H_2O . Le modèle prédit la présence d'un hétéroazéotrope à une température de 487,41K de composition 0,915874 molaire de H_2O .

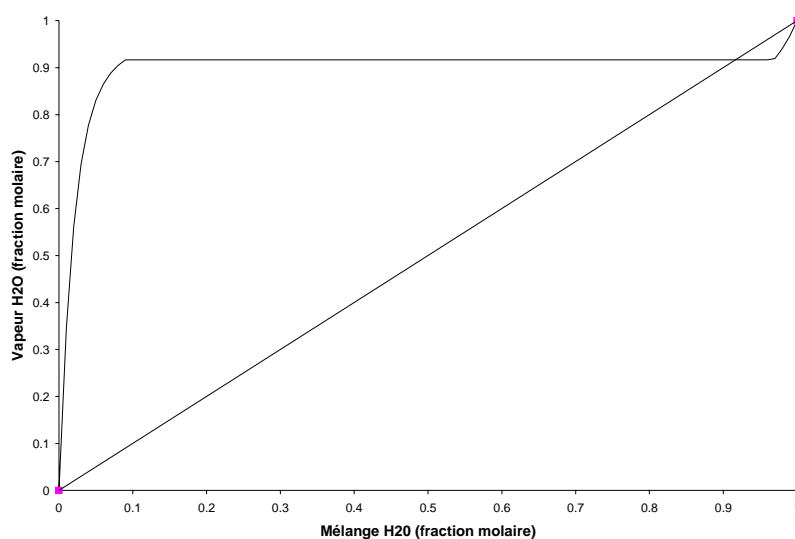


Figure 5-16. Equilibre liquide-vapeur du système I_2 - H_2O : Diagramme Z-Y à P=22bars calculé par le modèle.

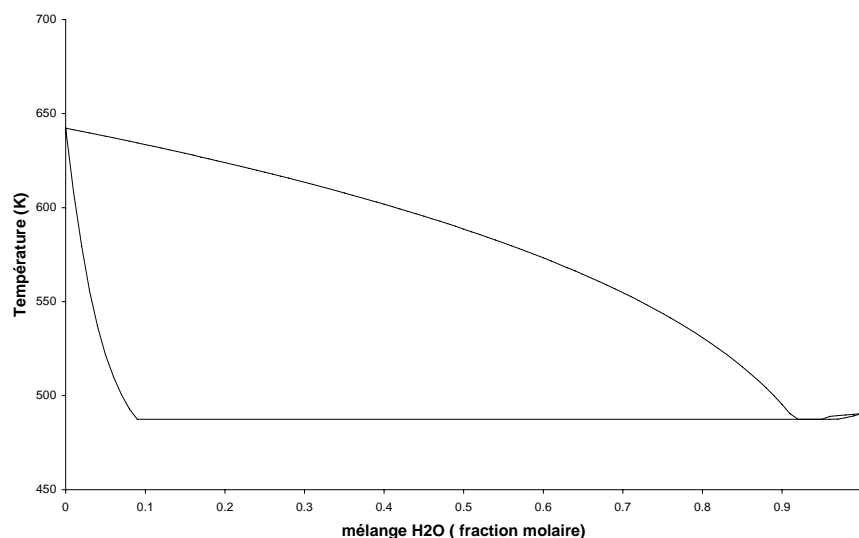


Figure 5-17. Equilibre liquide-vapeur du système I_2 - H_2O : Diagramme T-Z à P=22bars calculé par le modèle.

(c) Binaire HI – I₂

Les figures 3-18 et 3-19 présentent le diagramme Z-Y et les courbes de bulle et de rosée du système HI-I₂ sous une pression de 22 bars.

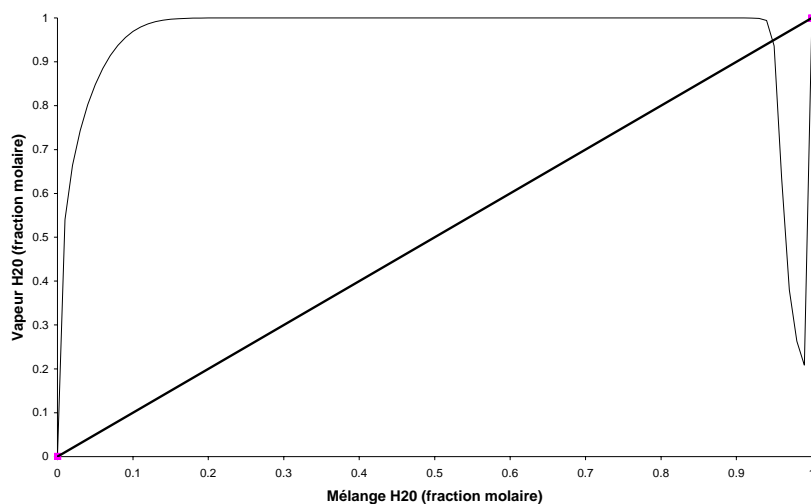


Figure 5-18. Equilibre liquide vapeur du système HI- I₂ : Diagramme Z- Y à P=22bars calculé par le modèle.

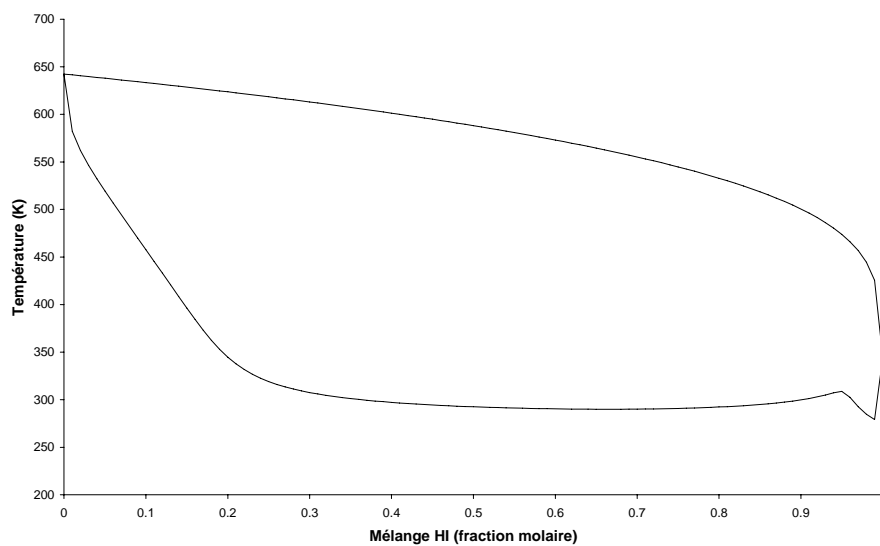


Figure 5-19. Equilibre liquide vapeur du système HI- I₂ : Diagramme T- Z à 22 bars calculé par le modèle.

Le modèle prédit que ce système donne lieu à un hétéroazéotrope à 344,23K, avec une fraction molaire de HI proche de 1.

Sous une pression de 22 bar, les températures de bulle des corps purs et des azéotropes sont récapitulés dans le tableau 5-2 suivant :

Tableau 5-2. Température de bulle des corps purs et des azéotropes binaires sous 22 bars calculés par la modèle.

Azéotropes et corps purs	Température de bulle en K à 22 bars
H ₂	35,00
HI	344,23
Hétéroazéotrope HI (~1)-I ₂	344,23
Hétéroazéotrope H ₂ O (0.916)-I ₂	487,41
H ₂ O	490,50
Azéotrope HI (0.133) - H ₂ O	518,28
I ₂	642,32

5.4.3.2. Analyse du système ternaire non réactif HI-I₂-H₂O

En se basant sur le modèle thermodynamique présenté précédemment, analysons le réseau de courbes de condensation non réactive pour le système ternaire iodure d'hydrogène-iode-eau présenté sur la figure 5-20 sous une pression de 22 bar. Ce système donne lieu à quatre points singuliers :

- ♦ Trois constituants purs apparaissent comme des sommets dans le diagramme de compositions : l'iode, l'eau et l'iodure d'hydrogène.
- ♦ L'azéotrope binaire H₂O-HI à une température de T=518,28 °K pour une fraction molaire de HI égale à 0,133.

L'azéotrope H₂O-HI génère une frontière de distillation. Deux domaines de distillation apparaissent avec H₂O et HI comme nœuds stables respectivement. L'iode est le nœud instable et l'azéotrope H₂O-HI est un point de selle.

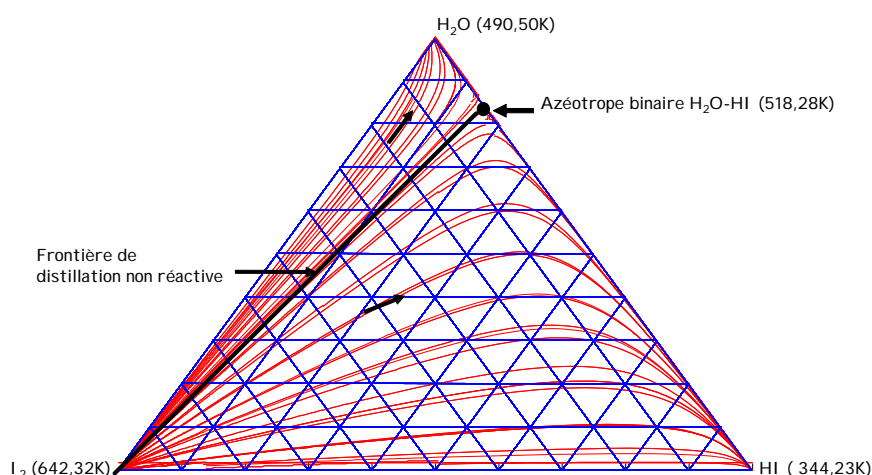


Figure 5-20. Réseau de courbes de condensation non réactive du ternaire HI-I₂-H₂O sous 22 bars.

La figure 5-21 présente l'influence de la concentration de I_2 sur la température maximale de bulle du système ternaire non réactif H_2O - HI - I_2 . Le maximum de température de bulle pour chaque composition de I_2 est relié par une courbe qu'on appellera la crête. La crête relie le point correspondant à l'azéotrope binaire HI - H_2O et le point correspondant à l'iode pur. Elle représente donc la frontière de distillation non réactive du système. Ce résultat est en accord avec le résultat issu de l'analyse du réseau de courbes de condensation non réactive du système HI - I_2 - H_2O .

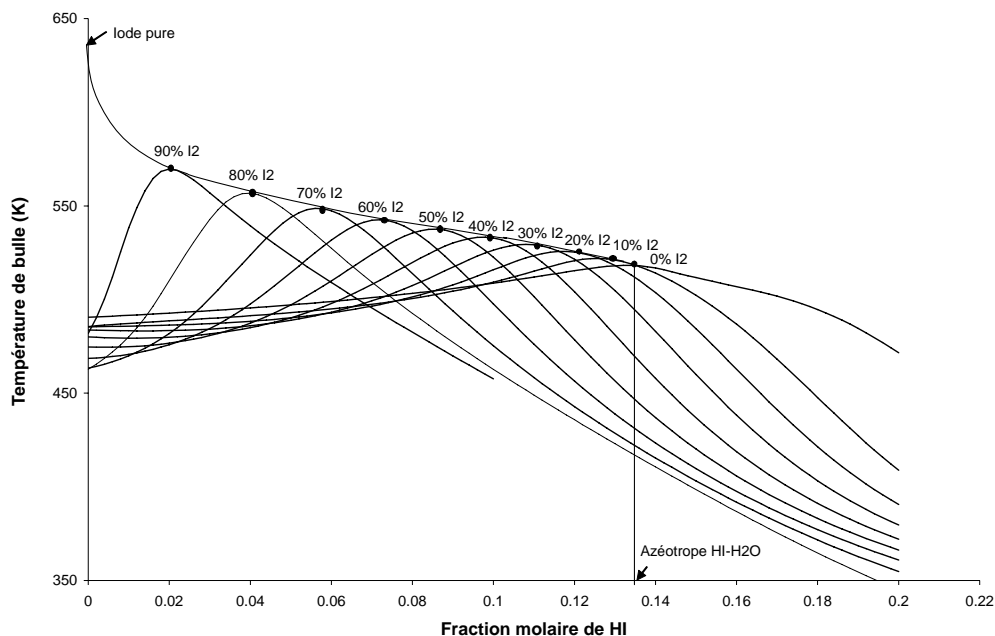


Figure 5-21. Influence de la concentration de l'iode sur la température de bulle maximale du système ternaire non réactif H_2O - HI - I_2 .

5.5. Application de l'approche de conception pour la décomposition de HI

L'approche de conception est appliquée en considérant la même pression que celle retenue par Roth et Knoche (1989) soit 22 bars. Dans cette section nous présentons les résultats de l'application de la méthodologie de conception au système HI - H_2 - I_2 - H_2O . La configuration de colonne obtenue est ensuite comparée avec celles existant dans la littérature.

5.5.1. Analyse de faisabilité : analyse du réseau de courbes de condensation réactive

Le réseau de courbes de condensation réactive (rCCM) du système iodure d'hydrogène-hydrogène-iode-eau sous une pression de 22 bars est représenté dans l'espace de compositions réactives [Barbosa et Doherty, 1987d] sur la figure 5-22. Notons que tous les points situés à l'intérieur du diagramme représentent des mélanges à l'équilibre chimique et liquide-vapeur.

Sur la figure 5-22, les points singuliers du système : l'iode, l'hydrogène et l'eau apparaissent comme des sommets dans l'espace de compositions réactives. H_2 est le noeud stable, I_2 est le noeud instable et H_2O est un point de selle comme le montre, plus clairement, la vue rapprochée du réseau de courbes dans la figure 5-23. Notons que l'iodure d'hydrogène n'apparaît pas comme un sommet dans le diagramme car il ne peut pas exister seul dans le mélange réactif.

De part la réaction chimique, le HI contenu dans l'azéotrope physique binaire H_2O -HI se dissocie en H_2 et I_2 et donne lieu à l'apparition d'un point d'attraction qui découle directement de cet azéotrope physique : les courbes de condensation sont franchement courbées à proximité de ce point, elles ne s'y arrêtent pas et continuent vers le noeud stable H_2 comme le montrent les figures 5-24 et 5-25 qui représentent le diagramme Y_{I_2} - X_{I_2} et T - X_{I_2} du système réactif quaternaire HI- H_2 - I_2 - H_2O . Ce point peut donc être qualifié de point de selle. La figure 5-23 présente une vue rapprochée du réseau de courbes à proximité de ce point et de l'équivalent réactif de l'azéotrope.

On appelle ce point singulier : équivalent réactif de l'azéotrope binaire H_2O -HI. Le calcul de la composition de équivalent réactif de l'azéotrope est effectué par un calcul de point de rosée réactif. Ce calcul a été réalisé en exploitant le jeu de compositions réactives.

La procédure est la suivante :

- 1- A partir des compositions de l'azéotrope binaire ($y_{HI}=0.133$, $y_{H_2O}=0.867$) on calcule les compositions réactives correspondant à ce binaire : $Y_{H_2O}=0.8670$, $Y_{H_2}=0.0665$ et $Y_{I_2}=0.0665$.
- 2- A partir de ces compositions réactives, on calcule les compositions réelles qui satisfont l'équilibre chimique et entre phases et qui correspondent donc à celles de l'équivalent réactif de l'azéotrope [Chapitre 2, section 2.3.6].

La composition vapeur molaire de l'équivalent réactif de l'azéotrope obtenue est comparée à celle de l'azéotrope binaire sur le tableau 5-3.

La composition vapeur molaire de HI dans l'équivalent réactif de l'azéotrope est inférieure à celle dans l'azéotrope binaire HI- H_2O et la différence correspond à la somme des fractions molaires de H_2 et I_2 dans l'équivalent réactif de l'azéotrope. Conformément à la stoechiométrie de la réaction, les fractions molaires de I_2 et de H_2 sont égales. L'azéotrope équivalent réactif est trouvé à une température de 518,81K alors que la température de l'azéotrope binaire est de 518,28K. Comme le montre le tableau 5-3, ce point singulier ne peut être qualifié d'azéotrope réactif puisque la condition $\mathbf{X}=\mathbf{Y}$ n'est pas vérifiée.

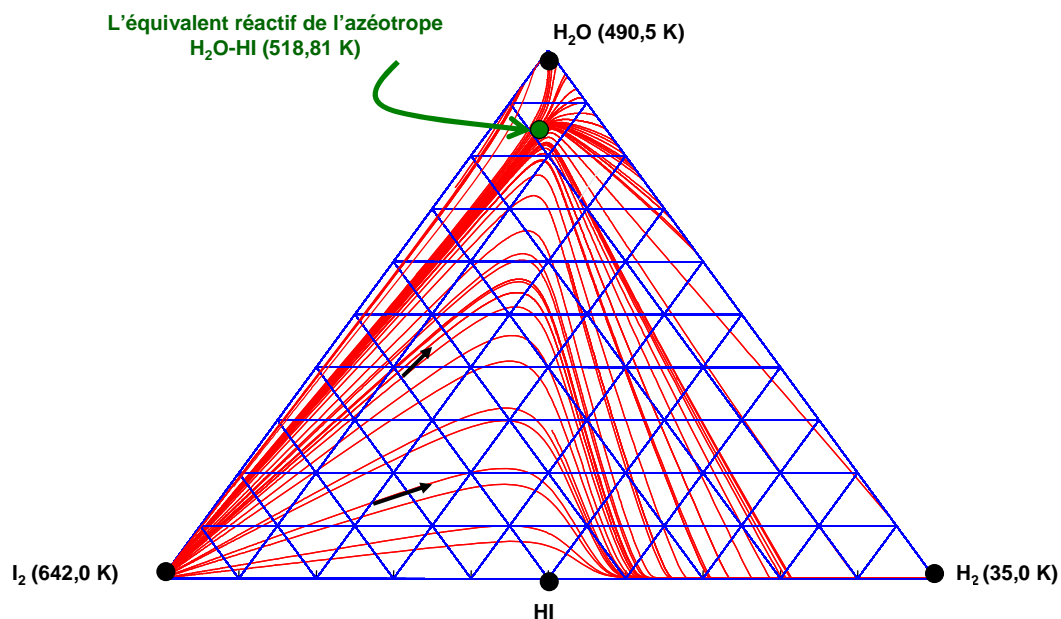


Figure 5-22. Réseau de courbes de condensation réactive du système HI -H₂- I₂ -H₂O sous 22 bars dans le domaine de compositions réactives.

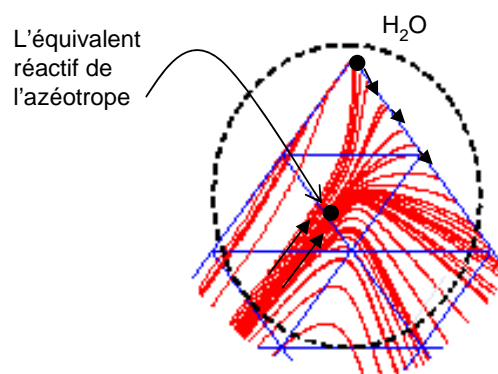


Figure 5-23. Vue rapprochée du réseau de courbes de condensation réactive du système HI -H₂- I₂ -H₂O dans l'espace de compositions réactives.

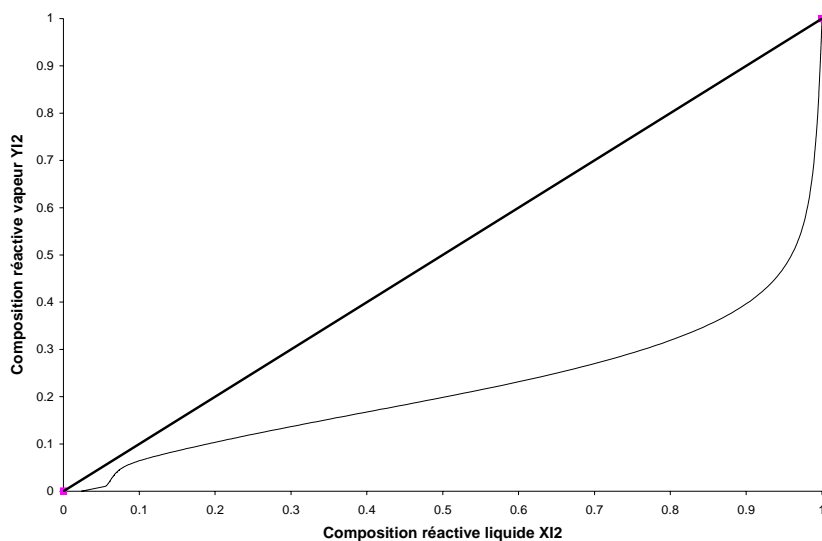
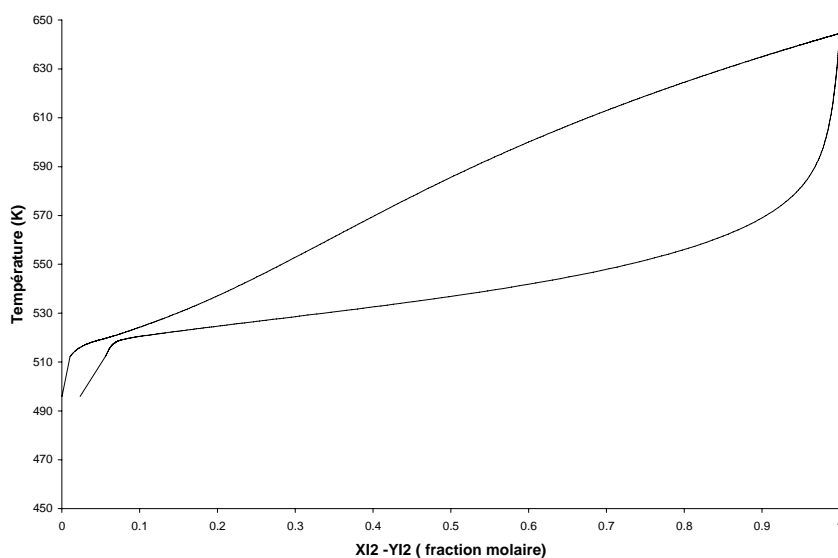
Figure 5-24 . Diagramme Y_{I_2} - X_{I_2} du système HI- H_2 - I_2 - H_2O à 22 bars.Figure 5-25 . diagramme T- X_{I_2} , Y_{I_2} du système HI- H_2 - I_2 - H_2O à 22 bars.

Tableau 5-3. Composition vapeur molaire de l'azéotrope équivalent réactif comparé à l'azéotrope binaire (P=22bars) et compositions réactives de l'azéotrope équivalent réactif

Constituants	Compositions molaires vapeur		Compositions réactives	
	Azéotrope binaire	Azéotrope équivalent réactif	équivalent réactif de l'azéotrope	
			X(phase liquide)	Y(phase vapeur)
HI	0,1330	0,1170	0,0000	0,0000
H_2	0,0000	0,0080	0,0651	0,0665
I_2	0,0000	0,0080	0,0920	0,0665
H_2O	0,8670	0,8670	0.8429	0,8670

La région liquide-vapeur dans laquelle le modèle thermodynamique est considéré comme fiable est également présentée sur la figure 5-26. Par la suite, notre étude s'est donc limitée à cette région.

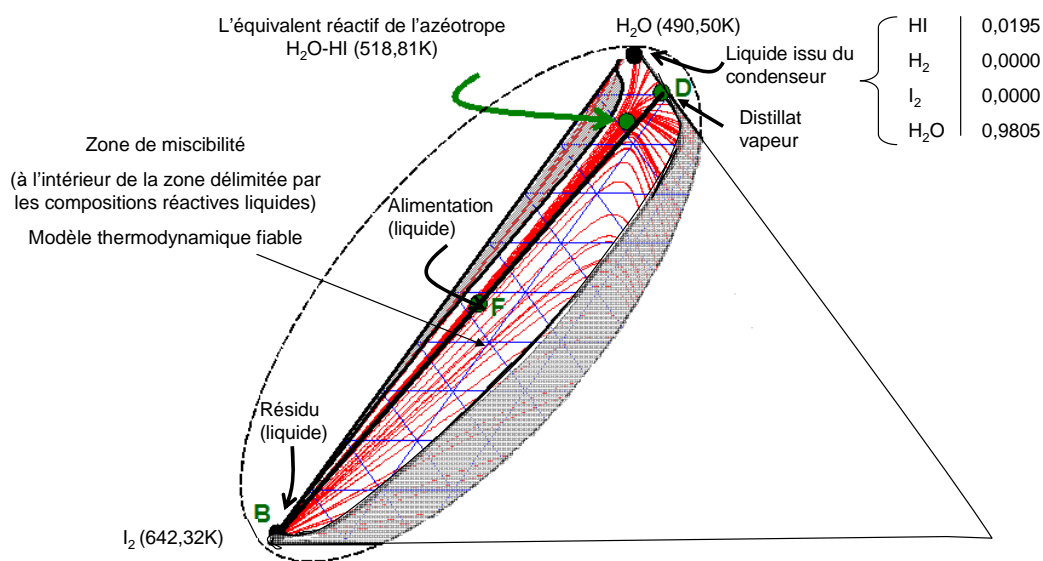


Figure 5-26. Domaine de fiabilité du modèle thermodynamique dans l'espace de compositions réactives (région liquide-vapeur).

A partir de la composition de l'alimentation liquide fixée par la réaction de Bunsen (point F) de compositions réactives : $[X_{H_2O} = 0,5100 - X_{H_2} = 0,0500 - X_{I_2} = 0,4400]$, et selon les règles de faisabilité introduites par Ung et Doherty (1995), il est possible d'obtenir un mélange proche de l'iode pur au résidu (point B) et un mélange ternaire iodure d'hydrogène - hydrogène - eau au distillat vapeur (point D) [chapitre3, section 2.3.6]. Afin d'augmenter la conversion de HI, on considère un résidu exempt de HI, en l'occurrence de l'iode presque pur.

Du fait qu'une section de séparation pure n'est pas nécessaire, la méthode d'analyse des régimes permanents (SA) n'est pas exploitée. Le jeu de compositions accessibles est déterminé en établissant le bilan matière global, les équations d'équilibre chimique et entre phases, couplés aux spécifications de pureté, de taux de conversion et de récupération :

- Le taux de dissociation de HI de 99,6%,
- I₂ est totalement récupéré au résidu avec une pureté de 99%.

Le jeu de compositions résultant est présenté sur le tableau 5-4.

Tableau 5-4. Jeu de compositions accessibles à 22 bars.

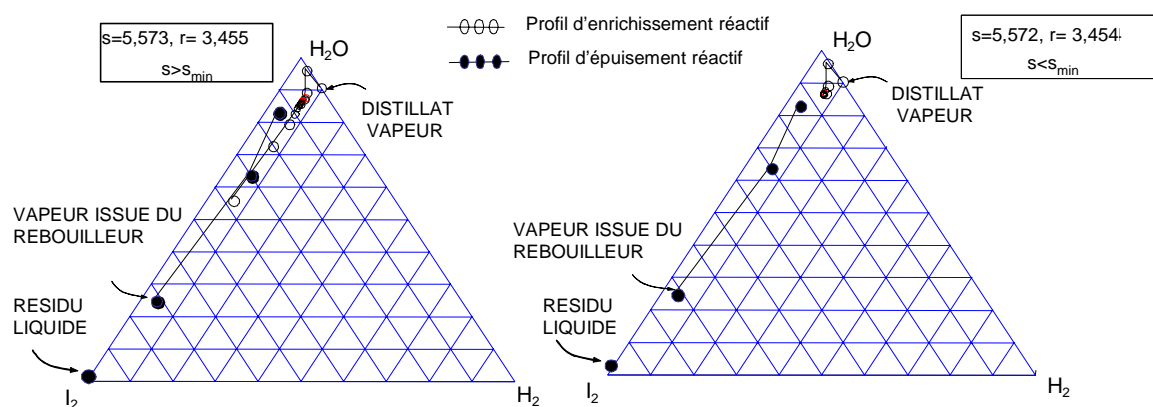
	Compositions molaires		
	Alimentation liquide	Distillat vapeur	Résidu liquide
HI	0,10	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$0,85 \cdot 10^{-3}$
H ₂	0,00	$0,8962 \cdot 10^{-1}$	0,00000
I ₂	0,39	0,00000	0,99000
H ₂ O	0,51	0,91036	$0,915 \cdot 10^{-2}$

Le distillat vapeur (car un condenseur partiel est considéré) est constitué d'eau en majorité et d'hydrogène produit. Le résidu est constitué d'iode presque pur avec des traces d'eau et des traces de HI non converti.

5.5.2. Synthèse : conception à partir des valeurs aux frontières

Le jeu de compositions accessibles issu de l'étape d'analyse de faisabilité constitue des données d'entrée pour l'étape de synthèse. Basé sur la méthode de dimensionnement à partir des valeurs aux frontières (BVD), le calcul des profils de compositions dans la colonne est réalisé pour différentes valeurs du taux de rebouillage noté s . L'alimentation de la colonne est à son point de bulle. Le condenseur est partiel.

La figure 5-27 présente le profil d'épuisement réactif vapeur (cercle plein) et le profil d'enrichissement réactif vapeur (cercle vides) pour des valeurs de taux de rebouillage en dessous et en dessus de sa valeur minimale. Le taux de rebouillage minimum se situe dans l'intervalle $[5,572 - 5,573]$ (figure 5-27). Il correspond au taux de rebouillage où un des profils de compositions vapeur d'épuisement ou d'enrichissement réactif s'arrête juste à l'intersection avec l'autre profil. Dans ce cas un nombre d'étages infini est requis pour réaliser la séparation.

Figure 5-27. Profil de composition vapeur dans la colonne pour $s < s_{\min}$ et $s > s_{\min}$.

Par la suite, en appliquant la règle de Gilliland, traditionnellement utilisée pour le procédé de distillation classique, au procédé de distillation réactive, un taux de rebouillage effectif de $s=8,00$ est considéré. Le taux de reflux calculé correspondant à ce taux de rebouillage est de $r=5,39$.

La figure 5-28 présente deux types de profils : le profil de compositions vapeur d'enrichissement réactif représenté par des cercles vides et le profil de composition vapeur d'épuisement réactif représenté par des cercles pleins, dans le domaine de compositions réactives. Le point représentant le résidu liquide est également représenté.

La configuration de la colonne peut être déduite de l'analyse de cette figure :

- 9 étages d'enrichissement réactifs (y compris le condenseur),
- 2 étages d'épuisement réactifs (y compris le rebouilleur),

L'alimentation est réalisée à l'étage 10 (en comptant du haut en bas).

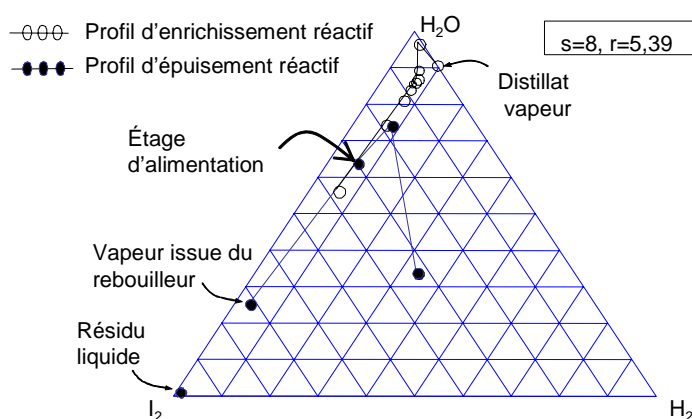


Figure 5-28 . Profils de compositions vapeur dans la colonne pour $s=8$, $r=5,39$.

La figure 5-29 présente le schéma de la colonne issu de l'étape de synthèse.

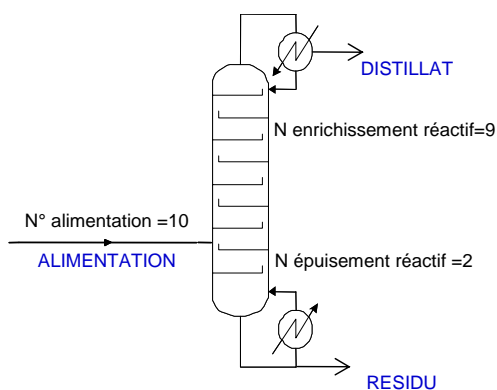


Figure 5-29 . Schéma de la colonne issu de l'étape de synthèse.

Le profil de composition vapeur résultant est présenté sur la figure 5-30. On note que la fraction molaire vapeur de l'eau est très élevée comparée aux fractions des autres constituants. La fraction molaire vapeur

de l'hydrogène est la plus faible. Ceci peut être expliqué par la faible quantité de HI dans l'alimentation qui est de 10 % molaire.

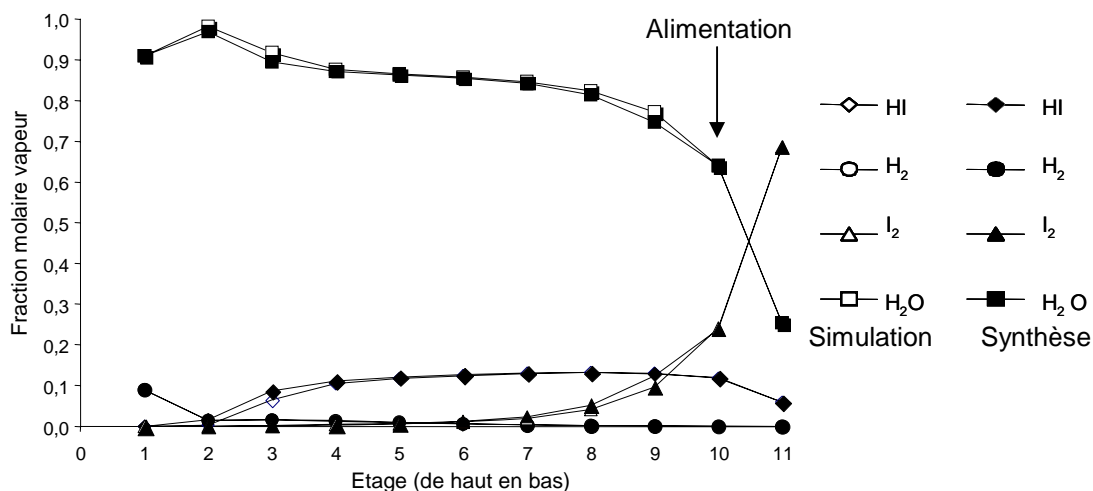


Figure 5-30. Comparaison des profils de compositions vapeur dans la colonne : synthèse-simulation

Afin de pouvoir analyser le profil de composition vapeur dans la colonne, une vue rapprochée de la figure 5-30 est présentée dans la figure 5-31. Elle montre qu'une fraction molaire vapeur observable d'hydrogène est obtenue uniquement pour des faibles quantités d'iode dans la section d'enrichissement. La majorité de HI est décomposée dans la partie supérieure de la colonne. Dans la section d'enrichissement, l'hydrogène est récupéré au distillat. Dans la section d'épuisement, l'iode est récupéré au résidu.

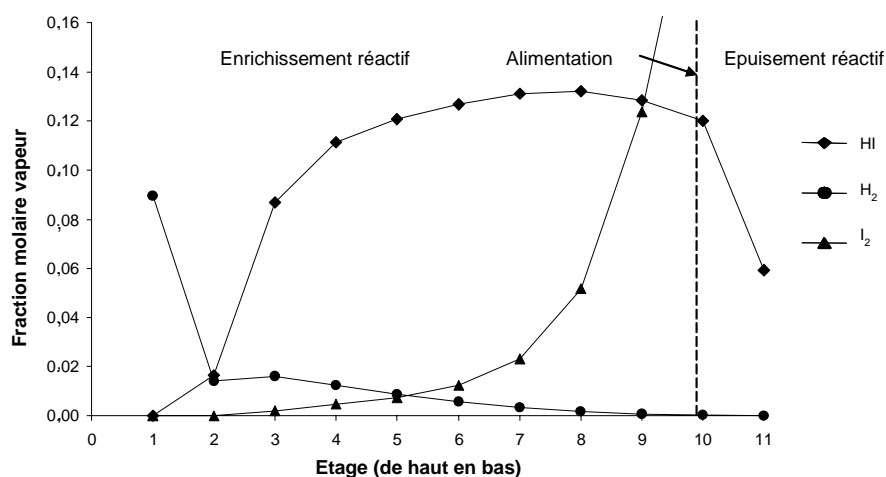


Figure 5-31 .Vue rapprochée des profils de compositions vapeur dans la colonne.

5.5.3. Conception : simulation

Basée sur la simulation sous ProSimPlus¹, l'étape de conception utilise la configuration de colonne obtenue à l'étape de synthèse et permet d'ajuster le taux de reflux, en utilisant un modèle prenant en compte les effets thermiques, pour satisfaire les spécifications issues de l'étape de synthèse:

- un débit molaire partiel de H_2 au distillat de 4,98 mol/s (pour un débit molaire de l'alimentation de 100 mol/s) correspondant à un taux de dissociation de HI de 99,6%,
- une pureté molaire de I_2 au résidu de 99%.

Le taux de reflux obtenu en tenant compte des effets thermiques est égal à $r=5,00$, soit proche de celui issu de l'étape de synthèse $r=5,39$. Ceci montre que les hypothèses formulées à l'étape de synthèse sont validées. En effet, les effets thermiques ne sont pas si importants pour le système étudié, la réaction est faiblement endothermique comme mentionné précédemment et la différence des chaleurs de vaporisation entre les constituants du système est faible.

La figure 5-30 compare les profils de compositions vapeur obtenus à travers l'étape de synthèse et l'étape de conception. On constate que les profils sont très similaires.

La figure 5-32 présente les profils de compositions liquide et vapeur dans la colonne dans le domaine de compositions réactives. Elle montre que les deux profils liquide et vapeur appartiennent à la zone liquide-vapeur avec une courbure à proximité de l'azéotrope H_2O -HI se comportant comme un point d'attraction comme mentionné précédemment. On constate également que les profils suivent la courbe azéotropique appelée, ainsi par Engels et Knoche (1986) (section 5.4.1), du fait que le point d'alimentation se situe sur cette courbe à la pression considérée ici qui est de 22 bars.

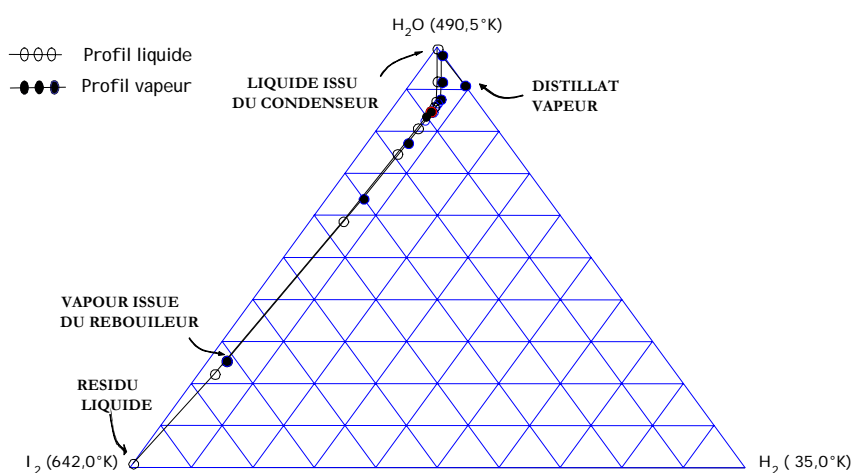


Figure 5-32 . Profils de compositions liquides et vapeur dans la colonne dans le domaine de compositions réactives.

¹ Logiciel de simulation en régime permanent du fonctionnement continu de procédés chimiques

La figure 5-33 présente le profil de température dans la colonne. L'augmentation de la température en bas de colonne est liée à l'augmentation de la composition du constituant le plus lourd du système l'iode. Dans la partie supérieure de la colonne, la diminution de température est due à l'augmentation de la composition du constituant le plus léger du système, l'hydrogène. Le plateau de température sur cette figure correspond à la partie du profil de compositions subissant l'attraction de l'équivalent de l'azéotrope réactif. Il s'en suit que ce plateau de température traduit un phénomène de compensation entre la réaction et la séparation. Ce phénomène a également été rencontré dans d'autres systèmes mis en œuvre dans un procédé de distillation réactive.

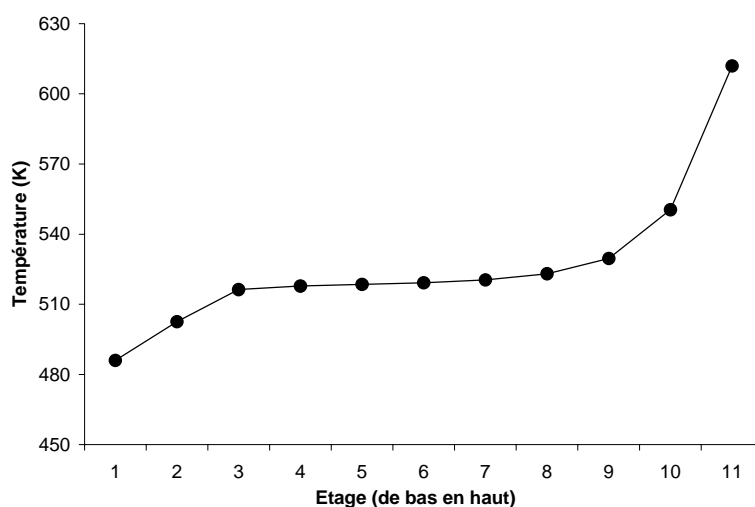


Figure 5-33 . Profil de température dans la colonne

La figure 5-34 présente la configuration de colonne détaillée précisant les paramètres opératoires, les compositions molaires, températures et débits molaires de l'alimentation (F), du distillat (D) et du résidu (B).

La configuration de colonne résultante consiste en une colonne entièrement réactive à une alimentation. L'alimentation de la colonne, issue de la réaction de Bunsen, est à sa température de bulle. Sous une pression de 22 bars et pour un résidu constitué de l'iode presque pur, la colonne opère avec un taux de reflux de 5 et est composée de 11 étages, le rebouilleur et le condenseur partiel compris. L'alimentation située à l'étage au dessus du bouilleur. Le taux de dissociation de HI est de 99,6%.

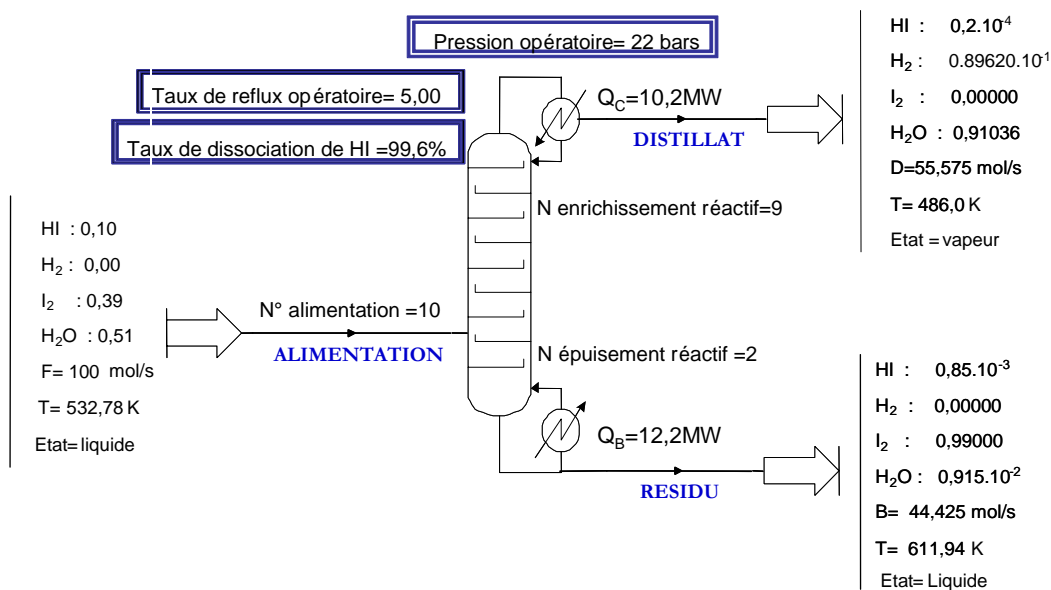


Figure 5-34 . Résultats de l'étape de conception : configuration et paramètres opératoires.

5.5.4. Comparaison avec les configurations proposées dans la littérature

Nous exposons ici une configuration étudiée de la colonne de distillation réactive. La première configuration proposée dans la littérature est celle de Roth et Knoche (1989) à l'« Institute for Technical thermodynamics » à Aix-la- Chapelle (Allemagne) retenue par General Atomics. La seconde est inspirée par ce même résultat et proposée par le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) en collaboration avec le Laboratoire de Génie Chimique et la Société ProSim S.A. Nous présentons la deuxième configuration proposée par le CEA.

Le procédé de distillation réactive est schématisé sur la figure 5-35.

Les paramètres structurelles et opératoires de la colonne sont donnés ci-après :

♦ Nombre d'étages théoriques : 20 (bouilleur et condenseur partiel compris)

♦ Conditions de fonctionnement :

- Pression=22 bar
- Taux de reflux=1,00
- Débit de distillat vapeur= $2,77.10^{-3}$ kmol/s

♦ Caractéristiques de l'alimentation :

- Plateau d'alimentation= 18

- Débit = $5,55 \cdot 10^{-3}$ kmol/s
- Température /Pression : point de bulle sous 22 bar
- Composition(molaire) : $H_2O=0,51 / HI=0,1 / I_2=0,39 / H_2=0$

♦ Chaleur au bouilleur /(kmole /h) de H_2 produit = 0,693 MW

♦ Chaleur au condenseur /(kmole/h) de H_2 produit = - 0,347 MW

Les paramètres de performance de la colonne sont :

- Taux de conversion de HI = 27,6%
- (Quantité de H_2 produite/mol d'alimentation) x 100 = 1,37%

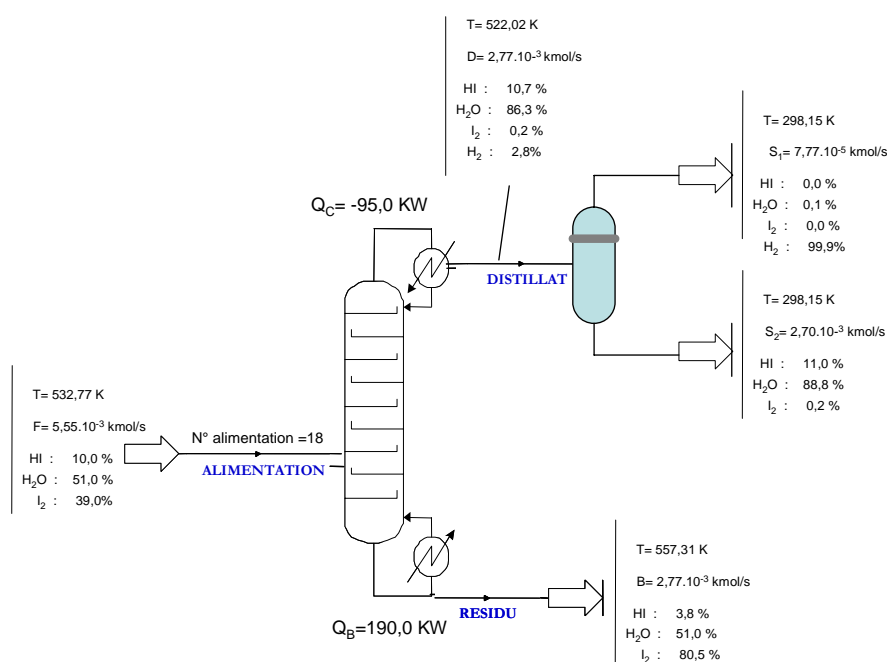


Figure 5-35. Configuration de colonne de distillation réactive proposée par le CEA.

La configuration proposée permet un taux de décomposition de HI seulement de 27,6% .

Le tableau 5-5 récapitule et compare les résultats en terme des paramètres structurels, opératoires et de performance du procédé de notre configuration de colonne et de celle proposée par le CEA.

La configuration que nous avons proposée présente de meilleures performances en termes du taux de conversion de HI qui est de 99,6 % contre 27,6 % dans la configuration du CEA et en terme du nombre de plateaux nécessaire qui est de 11 contre 20 dans la configuration du CEA. La chaleur nécessaire au bouilleur est sensiblement la même.

Tableau 5-5. Comparaison des configurations de DR proposées : paramètres opératoires- performances du procédé

	Paramètres structurels		Paramètres opératoires			Performances du procédé	
	N_T	N_{alim} (haut vers le bas)	Taux de reflux	$Q_B/$ (kmol /h) de H_2 produit (MW)	$Q_C/$ (kmol/h) de H_2 produit (MW)	Taux de conversion de HI en (%)	Moles de H_2 produites /mol d'alimentation (%)
Notre configuration	11	10	5,00	0,678	0,567	99,6	4,98
Configuration du CEA	20	18	1,00	0,693	0,347	27,6	1,37

On peut constater que l'alimentation est située en bas de la colonne pour les deux configurations, ceci s'explique par les différences de volatilités entre les constituants. L'iode étant le constituant le plus lourd, une faible quantité d'iode est présente dans une grande partie de la colonne que constitue la section d'enrichissement. Ceci contribue à déplacer l'équilibre de la réaction de le sens favorable à la production de l'hydrogène. La réaction a lieu, comme montré précédemment, principalement dans la section d'enrichissement.

5.6. Conclusion et perspectives

Une approche globale de conception des procédés de distillation réactive étendue aux systèmes réactifs en phase vapeur est appliquée à la décomposition de HI dans le cadre de la production d'hydrogène via le cycle thermochimique I-S. Une configuration de colonne est proposée, pour un résidu composé d'iode pur, sous une pression de 22 bars et pour une alimentation issue de la réaction de Bunsen. Un taux de conversion de HI de 99,6 % est obtenu. La configuration proposée présente de meilleures performances que celles existant dans la littérature.

Cette étude offre plusieurs possibilités d'investigations, notamment, l'étude de l'influence de la pression, de la composition de l'alimentation sur la configuration et les paramètres opératoires de la colonne.

L'intégration de la configuration avec un soutirage intermédiaire dans la méthodologie de conception permettrait, dans le futur, d'explorer l'amélioration possible de la configuration de la colonne où l'eau est récupérée au soutirage intermédiaire, l'hydrogène en tête de colonne et l'iode en pied de colonne.

Les verrous scientifiques concernant ce système résident principalement dans la non disponibilité d'un modèle thermodynamique fiable capable de décrire le comportement du système dans le domaine entier de compositions (y compris les régions de démixtion).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

La distillation réactive est considérée unanimement, tant par la communauté industrielle qu'universitaire, comme un axe de recherche prédominant en génie des procédés et comme une voie de production prometteuse pour remplacer des procédés classiques existants. Cet intérêt est prouvé par de nombreux programmes de recherche en France, à l'échelle européenne et à l'échelle mondiale.

Le couplage de la réaction et de la séparation rend la distillation réactive complexe. L'effort est donc mis sur le développement d'outils d'analyse de la combinaison de ces deux opérations au sein d'une colonne de distillation réactive. Ces outils permettront d'appréhender les différents niveaux de complexité des phénomènes physico-chimiques s'opérant dans une colonne de distillation réactive sur le plan de la représentation du système de phases réactives, de la cinétique réactionnelle, du transfert de matière entre phases et sur le mode opératoire.

Afin d'évaluer l'apport d'un tel procédé par rapport à une unité réactionnelle classique, des concepts et outils pour l'analyse des équilibre chimiques et entre phases ont été développés.

Nous avons souligné dans le chapitre introductif que l'intérêt de la distillation réactive a été prouvé par de nombreuses applications en phase liquide. Dans ce cadre notre recherche a révélé l'absence d'exemples d'application dans le cas de réactions en phase vapeur. L'objectif principal de la thèse est d'apporter une première contribution dans la conception d'unités de distillation réactive en phase vapeur.

Dans un premier chapitre, nous avons analysé les contraintes de faisabilité liées à la réaction, quelque soit la phase de réaction liquide ou vapeur, à la séparation et à la technologie. Le domaine faisable obtenu par la superposition des différentes fenêtres opérationnelles intégrant les contraintes de faisabilité peut se voir considérablement réduit.

Dans le chapitre 2, nous avons présenté des outils et concepts incontournables pour l'analyse des équilibres entre phases non réactives d'une part et réactives d'autre part. Nous avons présenté des outils génériques permettant de modéliser les équilibres liquide – vapeur et les systèmes d'évaporation ouverte (courbes de résidu) et de représenter les courbes de résidu sous forme de diagrammes binaires et ternaires. L'analyse de ces diagrammes est au cœur des méthodes de conception des unités de distillation non réactive, notamment l'analyse des réseaux de courbes de résidu qui permet d'identifier les points singuliers et les régions de distillation basiques délimitées par les frontières de distillation. En outre, les courbes de résidu sont des approximations des profils de composition dans les colonnes de distillation à garnissage et, par extension usuelle mais abusive, dans les colonnes à plateaux, fonctionnant à reflux infini. Pour prendre en considération le fonctionnement à reflux fini, l'application de bilans matière est à l'origine de la méthode de conception à partir des valeurs aux frontières. Celle-ci calcule les courbes opératoires des compositions au sein de la colonne et les valeurs limites des taux de reflux et de rebouillage.

Puis, nous avons présenté la définition et la formulation générale d'un équilibre chimique quelque soit la phase et le type de réaction ; et le couplage équilibre entre phase – réaction chimique en décrivant le modèle d'un système d'évaporation ouverte réactif décrivant un étage de colonne de distillation réactive. Ce modèle met en lumière la contribution de la réaction chimique dans l'évolution de la composition liquide et vapeur, et permet d'identifier les caractéristiques des azéotropes réactifs et les azéotropes cinétiques qui sont le résultat de phénomènes de compensation entre réaction et séparation.

Dans ce cadre notre analyse bibliographique a aussi porté sur les outils graphiques largement utilisés pour l'analyse des procédés de distillation réactive : analyse des courbes de résidu et de condensation réactifs, pour les colonnes fonctionnant à reflux infini, et la méthode de dimensionnement à partir des valeurs aux frontières étendue aux systèmes réactifs en phase liquide, pour les colonnes fonctionnant à reflux fini. L'exploitation d'un nouveau jeu de compositions réactives a permis de mettre en évidence l'analogie entre les outils développés pour les systèmes non réactifs et réactifs. Nous avons montré l'intérêt de ce nouveau jeu de compositions est également de permettre une visualisation graphique en deux dimensions dans l'espace de compositions pour les systèmes avec $N_C - N_{re} - 1 \leq 2$.

Le chapitre 3 a présenté une synthèse bibliographique des méthodes dédiées à la conception des procédés de distillation réactive, distinguant entre les méthodes graphiques, méthodes d'optimisation et les méthodes heuristiques. Les méthodes graphiques diffèrent suivant le degré de précision lié aux hypothèses formulées dans la description du modèle. Une récapitulation des hypothèses, des résultats et des limitations du domaine d'application pour ces différentes méthodes a été présentée. Ces méthodes sont caractérisées par leur nature graphique qui rend claire la compréhension des phénomènes mis en jeu. Cependant, elles sont limitées par le nombre de constituants et de réactions dans les systèmes traités permettant une visualisation graphique. Les méthodes d'optimisation permettent quant à elles de traiter des mélanges multi-constituants et multi-réaction, mais nécessitent des données préliminaires et une initialisation appropriée des variables du modèle pour éviter les difficultés de convergence. Les méthodes heuristiques, bien qu'elles nécessitent une structure prédéfinie du procédé, permettent une analyse rapide de sensibilité qui prend en compte un ensemble plus riche de paramètres structurels et opératoires du procédé.

L'intérêt de cette analyse bibliographique est qu'elle a permis de révéler les limitations de ces méthodes qui ne permettent pas de tenir compte de toute la complexité des phénomènes physico-chimiques impliqués dans un procédé de distillation réactive (systèmes de phases réactives, cinétiques réactionnelles, transferts de matière entre phases et modes de fonctionnement). Par ailleurs chaque méthode ne permet pas de fournir des données complètes sur le procédé et elle ne fournit donc que des résultats partiels (faisabilité qualitative, données structurelles, données opératoires, ..). De cette même observation est née l'idée de développer des approches de conception intégrées qui visent à combiner les avantages et surmonter quelques limitations des méthodes de conception. Ces approches intègrent le plus d'étapes de

conception possible (formulation, faisabilité, synthèse, optimisation et validation expérimentale). Une synthèse bibliographique de ces approches globales de conception a été présentée. Enfin, cette analyse nous a permis de révéler un facteur commun entre toutes les méthodes et approches de conception qu'est l'absence d'outils et de méthodes pour les systèmes réactifs en phase vapeur.

Le chapitre 4 tente de combler cette lacune en présentant un modèle mathématique global pour l'analyse des systèmes réactifs en équilibre liquide-vapeur applicable quelque soit la phase de réaction (liquide et/ou vapeur) et indépendamment du modèle utilisé pour la représentation des équilibres chimiques et entre phases et des lois cinétiques. Il a été appliqué pour généraliser les méthodes de conception de Théry (2002) aux systèmes réactifs quelle que soit la phase de réaction mais toujours avec l'hypothèse de l'équilibre chimique instantané. L'approche de conception ainsi étendue a été illustrée à travers une application académique sur un système réactif en phase vapeur et le logiciel développé a été validé avec succès.

Le chapitre 5 montre l'apport de notre travail de recherche à travers une application présentant un intérêt industriel particulier. Cette application consiste en l'intégration d'un procédé de distillation réactive, remplaçant les opérations de concentration et de décomposition de HI en phase vapeur, dans le cycle thermochimique iode-soufre (I-S) pour la production de l'hydrogène. Au terme de l'application de l'approche de conception étendue, une configuration de colonne est proposée, pour un résidu composé d'iode pur, sous une pression de 22 bars et pour une alimentation issue de la réaction de Bunsen. Un taux de conversion de HI de 99,6 % est obtenu. La configuration proposée présente de meilleures performances que celles existant dans la littérature. Cette étude offre plusieurs possibilités d'investigations, notamment, l'étude de l'influence de la pression et de la composition de l'alimentation sur la configuration et les paramètres opératoires de la colonne. L'intégration de la configuration avec soutirage intermédiaire dans la méthodologie de conception permettrait, dans le futur, d'explorer l'amélioration possible de la configuration de la colonne. Les verrous scientifiques concernant ce système résident principalement dans la non disponibilité d'un modèle thermodynamique fiable capable de décrire le comportement du système dans le domaine entier de composition (y compris les régions de démixtion).

Enfin notre contribution a permis d'étendre l'application du logiciel développé pour la conception de procédés de distillation réactive quelque soit la phase de réaction des systèmes mis en œuvre.

Il est clair que beaucoup reste à faire pour développer des méthodes permettant de prendre en compte toute la complexité des phénomènes physico-chimiques à tous les niveaux : systèmes de phases réactifs, cinétiques réactionnelles, la description du transfert liquide-vapeur et le mode opératoire de la colonne.

L'approche de conception étendue permet de traiter le problème de conception de l'analyse de faisabilité jusqu'à la simulation du procédé mis en œuvre. Des étapes supplémentaires d'évaluation et de validation expérimentales sont à considérer. L'influence de la cinétique réactionnelle des réactions équilibrées doit être également prise en compte au sein de la procédure de conception. Par ailleurs, cette approche concerne la conception de procédés de distillation réactive en mode continu. Afin de prendre en compte

les aspects de démarrage et de conduite d'une colonne de distillation réactive, il est certainement intéressant d'étendre l'outil de conception en mode de fonctionnement dynamique.

Notons, enfin, que tout au long de ce travail de thèse, nous avons été confrontés à de nombreuses difficultés, tout d'abord, devant le manque d'exemples de systèmes réactifs en phase vapeur faisables pour la mise en œuvre dans un procédé de distillation réactive. Raison pour laquelle nous nous sommes limités à la validation de l'approche de conception en premier temps sur un exemple académique théorique.

D'autre part nous avons été confrontés à des difficultés liées au manque de données expérimentales dans les régions de démixion liquide-liquide pour le système industriel traité et au manque de modèle thermodynamique fiable dans tout le domaine de composition.

Finalement, il paraît prometteur de mettre l'effort sur l'extension et le développement d'outils systématiques de conception permettant d'élargir leurs domaines d'application. D'autres applications intéressantes peuvent être mises en évidence et montrer, encore plus, que ce procédé intensifié s'inscrit dans l'avenir. Les recherches menées en collaboration avec les industriels, qui fournissent la plate forme d'expériences (et la vision de l'industriel), et les universitaires, qui apportent leurs apports théoriques, enrichiront notre connaissance commune de ce procédé.

ANNEXES

A4.1 Relation reliant le taux de rebouillage s et le taux de reflux r

Nous présentons les équations générales de bilans quelque soit la phase de réactions. Par soucis de clarté, nous illustrons le raisonnement adopté dans le cas de réactions en phase vapeur.

(a). Cas d'une colonne à une alimentation

La figure A4.1-1 présente un schéma des entrées-sorties autour du plateau d'alimentation.

La variable q_F représente l'état thermique de l'alimentation, elle est définie par le rapport entre le débit

vapeur et le débit total de l'alimentation $q_F = \frac{V_F}{F}$.

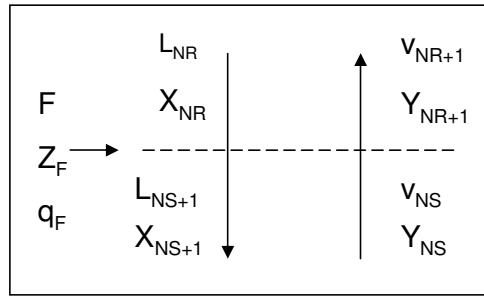


Figure A4.1-1. Schéma des entrées sorties autour du plateau d'alimentation.

Le bilan matière global vapeur autour du plateau d'alimentation s'écrit :

$$V_{NR+1}(v_k - v_t \cdot y_{k,NR+1}) = V_{NS} \cdot (v_k - v_t \cdot y_{k,NS}) + Fq_F \cdot (v_k - v_t \cdot z_{k,F}) \quad [A4.1-1]$$

Le bilan matière global liquide autour du plateau d'alimentation s'écrit :

$$L_{NS+1}(v_k - v_t \cdot x_{k,NS+1}) = L_{NR} \cdot (v_k - v_t \cdot x_{k,NR}) + F(1 - q_F) \cdot (v_k - v_t \cdot z_{k,F}) \quad [A4.1-2]$$

Dans le cas de réaction en phase vapeur, le débit de la phase liquide reste constant dans chaque section de la colonne et la variation des débits vapeurs dans chaque section est exclusivement due à la réaction chimique.

L'expression du débit liquide dans la section d'épuisement peut s'exprimer comme suit : (cf A4.2) :

$$L_{NS+1} = B \frac{s \cdot (v_k - y_{k,1} \cdot v_t) + (v_k - x_{k,B} \cdot v_t)}{(v_k - x_{k,2} \cdot v_t)} \quad [A4.1-3]$$

Le débit liquide dans la section d'enrichissement peut s'exprimer comme suit :

$$L_{NR} = D \cdot r \quad [A4.1-4]$$

Du fait que la réaction a lieu en phase vapeur, l'équation A4.1-2 devient :

$$L_{NS+1} = L_{NR} + F(1 - q_F). \quad [A4.1-5]$$

On remplace les termes de cette relation par leurs expressions, on obtient :

$$B \frac{s \cdot (v_k - y_{k,rebouilleur} \cdot v_t) + (v_k - x_{k,B} \cdot v_t)}{(v_k - x_{k,rebouilleur} \cdot v_t)} = D \cdot r + F(1 - q_F) \quad [A4.1-6]$$

$$D'ou : r = [B \frac{s \cdot (v_k - y_{k,rebouilleur} \cdot v_t) + (v_k - x_{k,B} \cdot v_t)}{(v_k - x_{k,rebouilleur} \cdot v_t)} - F(1 - q_F)] / D \quad [A4.1-7]$$

Cette relation peut être réécrite de manière plus simple :

$$r = \frac{1}{R} \cdot (s^*_{ext} + 1) \cdot \frac{v_k - v_t \cdot z_{k,D}}{v_k - v_t \cdot x_{k,rebouilleur}} \cdot \frac{F}{D} (1 - q_F) \quad [A4.1-8] \quad \text{Avec :} \quad R = \frac{X_{i,B} - Z_{i,F}}{X_{i,F} - Z_{i,D}}$$

$$\text{avec :} \quad s^*_{ext} = s \cdot \left(\frac{v_k - v_t \cdot y_{k,rebouilleur}}{v_k - v_t \cdot x_{k,B}} \right) \quad [A4.1-9]$$

$x_{k,rebouilleur}$ désigne la fraction molaire du constituant k (constituant choisi comme référence) dans le liquide qui alimente le rebouilleur.

$y_{k,rebouilleur}$ est la fraction molaire du constituant k (constituant choisi comme référence) dans la vapeur issue du rebouilleur et alimentant la colonne.

- Si le rebouilleur est réactif, $y_{rebouilleur}$ est en équilibre chimique et entre phase avec x_B .

En combinant le bilan matière global et partiel, la composition $X_{rebouilleur}$ peut être calculée par

$$X_{i,rebouilleur} = \frac{s \cdot (v_k - v_t \cdot x_{k,rebouilleur}) Y_{i,1} + (v_k - v_t \cdot x_{k,B}) X_{i,B}}{s \cdot (v_k - v_t \cdot y_{k,rebouilleur}) + (v_k - v_t \cdot x_{k,B})} \quad \begin{matrix} i = 1, Nc \\ i \neq k \end{matrix} \quad [A4.1-10]$$

la composition réelle $x_{i,rebouilleur}$ est obtenue en résolvant le système d'équations comprenant cette équation, l'expression des compositions réactives, les équations d'équilibre chimique et entre phases et l'équation de sommation.

- Si le rebouilleur n'est pas réactif, $y_{rebouilleur}$ est en équilibre liquide-vapeur avec x_B

La composition $y_{i,rebouilleur}$ peut être calculée par :

$$y_{i,rebouilleur} = \frac{s \cdot X_{i,rebouilleur} + x_{i,B}}{s + 1} \quad i = 1, Nc \quad [A4.1-11]$$

Dans le cas de réaction en phase liquide, le débit de la phase vapeur reste constant dans chaque section de la colonne et la variation des débits liquides dans chaque section est exclusivement due à la réaction chimique. De même, il s'ensuit, en suivant le même raisonnement que dans le cas de réactions en phase vapeur, la relation finale suivante :

$$s = [D \cdot \frac{r \cdot (v_k - v_t \cdot x_{k, \text{condenseur}}) + (v_k - v_t \cdot z_{k,D})}{(v_k - v_t \cdot y_{k, \text{condenseur}})} - F \cdot q_F] / B \quad [A4.1-12]$$

Avec :

$x_{k, \text{condenseur}}$ et $x_{k, \text{rebouilleur}}$ est la composition du constituant de référence k dans le liquide issue du condenseur et le liquide alimentant le rebouilleur respectivement.

(b). Cas d'une double alimentation

La figure A4.1-2 présente un schéma des entrées- sorties autour du plateau supérieur d'alimentation

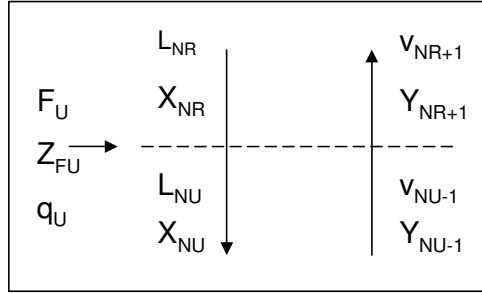


Figure A4.1-2. Schéma des entrées sorties autour du plateau supérieur d'alimentation.

Le bilan matière global vapeur autour du plateau supérieur d'alimentation s'écrit :

$$V_{NR+1} (v_k - v_t \cdot y_{k, NR+1}) = V_{NU-1} (v_k - v_t \cdot y_{k, NU-1}) + F_U q_U (v_k - v_t \cdot z_{k, FU}) \quad [A4.1-13]$$

La Figure A4.1-3 présente un schéma des entrées- sorties autour du plateau bas d'alimentation

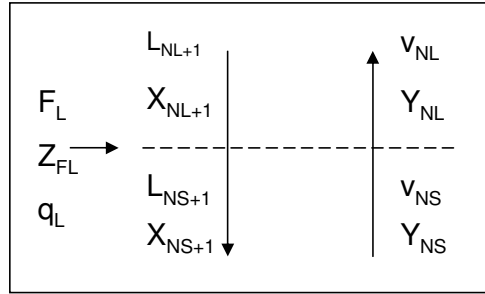


Figure A4.1-3. Schéma des entrées sorties autour du plateau supérieur d'alimentation.

Le bilan matière global liquide autour du plateau bas d'alimentation s'écrit :

$$L_{NS+1} (v_k - v_t \cdot x_{k, NS+1}) = L_{NL+1} (v_k - v_t \cdot x_{k, NL+1}) + F_L (1 - q_L) (v_k - v_t \cdot z_{k, FL}) \quad [A4.1-14]$$

q_u et q_l représentent respectivement l'état de l'alimentation au plateau supérieur et inférieur.

L'expression des débits vapeurs dans la section d'épuisement est exprimée comme suit :

$$L_{NS+1} = B \frac{S_{\text{ext}} (v_k - y_{k, \text{rebouilleur}} \cdot v_t) + (v_k - x_{k, B} \cdot v_t)}{(v_k - x_{k, \text{rebouilleur}} \cdot v_t)} \quad [A4.1-15]$$

$$L_{N_L+1} = D \cdot r_{\text{ext}} + F_U (1 - q_U) \quad [\text{A4.1-16}]$$

Du fait que la réaction a lieu en phase vapeur, l'équation A4.1-14 devient :

$$L_{N_S+1} = L_{N_L+1} + F_L (1 - q_L) \quad [\text{A4.1-17}]$$

On remplace les termes de cette relation par leurs expressions, on obtient :

$$B \frac{s \cdot (v_k - y_{k,1} \cdot v_t) + (v_k - x_{k,B} \cdot v_t)}{(v_k - x_{k,2} \cdot v_t)} = D \cdot r + F_U (1 - q_U) + F_L (1 - q_L) \quad [\text{A4.1-18}]$$

D'où :

$$r = [B \frac{s \cdot (v_k - y_{k,\text{rebouilleur}} \cdot v_t) + (v_k - x_{k,B} \cdot v_t)}{(v_k - x_{k,\text{rebouilleur}} \cdot v_t)} - F_U (1 - q_U) - F_L (1 - q_L)] / D \quad [\text{A4.1-19}]$$

Cette relation peut être réécrite de manière plus simple :

$$r = \frac{1}{R} \cdot (s^*_{\text{ext}} + 1) \cdot \frac{v_k - v_t \cdot z_{k,D}}{v_k - v_t \cdot x_{k,\text{rebouilleur}}} - \frac{[F_U (1 - q_U) + F_L (1 - q_L)]}{D} \quad [\text{A4.1-20}]$$

De manière analogue, dans le cas de réactions en phase vapeur, le raisonnement nous conduit à la relation suivante :

$$s = [D \frac{r \cdot (v_k - v_t \cdot x_{k,\text{condenseur}}) + (v_k - v_t \cdot z_{k,D})}{(v_k - v_t \cdot y_{k,\text{condenseur}})} - F_L \cdot q_L - F_U \cdot q_U] / B \quad [\text{A4.1-21}]$$

A4.2 Génération des profils dans la colonne

Les notations adoptées dans chacune des sections de la colonne, suivant que la colonne possède un ou deux plateaux d'alimentation.

Par convention :

- pour calculer les profils dans la section d'épuisement (réactive ou non), on numérote les plateaux de bas en haut et on adopte l'indice s ,
- pour représenter les profils dans la zone intermédiaire, on numérote les plateaux de bas en haut et on adopte l'indice m ,
- enfin, pour calculer les profils dans la section d'enrichissement (réactive ou non), on numérote les plateaux de haut en bas, et on adopte l'indice r .

Afin de générer les profils de compositions connaissant les compositions des produits désirés au distillat et au résidu, il est nécessaire d'établir, sur chaque étage et dans chacune des zones de la colonne (zone d'épuisement réactif, zone intermédiaire et zone d'enrichissement réactif), les équations de bilan matière.

Nous présentons les équations générales de bilans quelque soit la phase de réactions ainsi que les équations finales des courbes opératoires. Par soucis de clarté, nous présentons pour chaque section de colonne, des simplifications dans le cas particulier de réactions en phase vapeur.

(a) Profil d'épuisement réactif

la figure A4.2-1 présente un schéma entrée sortie dans la section d'épuisement réactif.

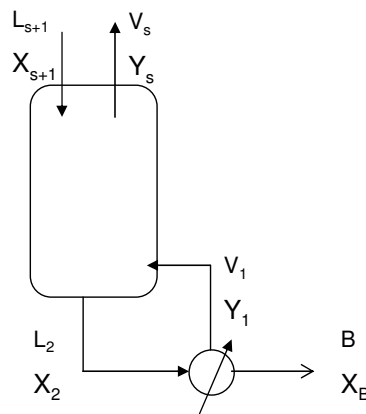


Figure A 4.2-1. Schéma de la section d'épuisement réactif

Les bilans de matière partiels pour un composant i et pour un composant k pris comme référence donnent :

$$L_{s+1} \cdot x_{i,s+1} = V_s \cdot y_{i,s} + B \cdot x_{i,B} - v_i \cdot \sum_{i=1}^s \frac{d\xi}{dt} \quad [A4.2-1]$$

$$L_{s+1} \cdot x_{k,s+1} = V_s \cdot y_{k,s} + B \cdot x_{k,B} - v_k \cdot \sum_{l=1}^s \frac{d\xi}{dt} \quad [A4.2-2]$$

$v_i \cdot \sum_{l=1}^s \frac{d\xi}{dt}$ est le nombre de mole du constituant i généré par la réaction dans la section d'épuisement réactif.

De A4.2-1 et A4.2-2, on obtient :

$$v_i \cdot \sum_{l=1}^s \frac{d\xi}{dt} = V_s \cdot \frac{y_{k,s}}{v_k} + B \cdot \frac{x_{k,B}}{v_K} - L_{s+1} \cdot \frac{x_{k,s+1}}{v_k} \quad [A4.2-3]$$

Si on déduit de cette équation, l'équation A4.2-1, on obtient :

$$L_{s+1} \left(\frac{x_{i,s+1}}{v_i} - \frac{x_{k,s+1}}{v_k} \right) = V \left(\frac{y_{i,s}}{v_i} - \frac{y_{k,s}}{v_k} \right) + B \cdot \left(\frac{x_{i,B}}{v_i} - \frac{x_{k,B}}{v_k} \right) \quad [A4.2-4]$$

Si on introduit les compositions réactives :

$$X_i = \left(\frac{x_i}{v_i} - \frac{x_k}{v_k} \right) / (v_k - v_t \cdot x_k) \quad \begin{matrix} i = 1, Nc \\ i \neq k \end{matrix} \quad [A4.2-5]$$

$$Y_i = \left(\frac{y_i}{v_i} - \frac{y_k}{v_k} \right) / (v_k - v_t \cdot y_k) \quad \begin{matrix} i = 1, Nc \\ i \neq k \end{matrix} \quad [A4.2-6]$$

Donc, on peut réécrire l'équation A4.2-4 comme suit :

$$L_{s+1} \cdot (v_k - v_t \cdot x_{k,s+1}) \cdot X_{i,s+1} = V_s (v_k - v_t \cdot y_{k,s}) \cdot Y_{i,s} + B (v_k - v_t \cdot x_{k,B}) \cdot X_{i,B} \quad [A4.2-7]$$

On écrit le bilan matière global dans l'enveloppe de bilan :

$$L_{s+1} = V_s + B - v_t \cdot \sum_{l=1}^s \frac{d\xi}{dt} \quad [A4.2-8] \quad (v_t = \sum_{i=1}^{nc} v_i)$$

En utilisant l'équation A4.2-3, on réécrit l'équation A4.2-8 :

$$L_{s+1} \cdot (v_k - v_t \cdot x_{k,s+1}) = V_s (v_k - v_t \cdot y_{k,s}) + B (v_k - v_t \cdot x_{k,B}) \quad [A4.2-9]$$

On définit le taux de rebouillage modifié s_s^* pour chaque plateau s comme suit :

$$s_s^* = \frac{V_s}{B} \cdot \frac{(v_k - v_t \cdot y_{k,s})}{(v_k - v_t \cdot x_{k,B})} \quad [A4.2-10]$$

On peut réécrire l'équation A4.2-7 , pour obtenir l'équation de l'opérateur :

- Lorsque la colonne fonctionne à taux de rebouillage fini,

$$X_{i,s+1} = \frac{s_s^*}{s_s^* + 1} Y_{i,s} + \frac{1}{s_s^* + 1} X_{i,B} \quad i=1, N_c \text{ et } i \neq k \quad [A4.2-11]$$

- Lorsque la colonne fonctionne à taux de rebouillage infini, les profils dans la section d'épuisement réactif s'assimilent aux courbes de distillation réactives.

$$X_{i,s+1} = Y_{i,s} \quad i=1, N_c \text{ et } i \neq k \quad [A4.2-12]$$

Les débits liquides et vapeurs au long de la section d'épuisement réactifs sont donnés par :

$$L_{s+1} = \frac{B \cdot (v_k - v_t \cdot x_{k,B}) (S_s^* + 1)}{(v_k - v_t \cdot x_{k,s+1})} \quad [A4.2-13]$$

$$V_s = \frac{S_s^* B \cdot (v_k - v_t \cdot x_{k,B})}{(v_k - v_t \cdot y_{k,s})} \quad [A4.2-14]$$

Dans le cas de réactions en phase vapeur, le débit V_s dans l'expression de S_s^* n'est pas constant.

On explicite l'expression de S_s^* , on écrit le bilan matière sur le bouilleur réactif, on obtient :

Bilan global :

$$L_2 \cdot (v_k - v_t \cdot x_{k,2}) = V_1 (v_k - v_t \cdot y_{k,1}) + B(v_k - v_t \cdot x_{k,B}) \quad [A4.2-15]$$

Bilan partiel :

$$L_2 \cdot (v_k - v_t \cdot x_{k,2}) X_{i,2} = V_1 (v_k - v_t \cdot y_{k,1}) Y_{i,1} + B(v_k - v_t \cdot x_{k,B}) X_{i,B} \quad \begin{matrix} i=1, N_c \\ i \neq k \end{matrix} \quad [A4.2-16]$$

Si le bouilleur est réactif, y_1 Étant en équilibre chimique et entre phase avec x_B .

En combinant A4.2-15 et A4.2-17 la composition $X_{i,2}$ peut être calculé par :

$$X_{i,2} = \frac{V_1 (v_k - v_t \cdot y_{k,1}) Y_{i,1} + B(v_k - v_t \cdot x_{k,B}) X_{i,B}}{V_1 (v_k - v_t \cdot y_{k,1}) + B(v_k - v_t \cdot x_{k,B})} \quad \begin{matrix} i=1, N_c \\ i \neq k \end{matrix} \quad [A4.2-17]$$

Si le bouilleur n'est pas réactif, y_1 est en équilibre liquide-vapeur avec x_B .

La composition $x_{i,2}$ peut être calculée par :

$$x_{i,2} = \frac{V_1 y_{i,1} + B x_{i,B}}{V_1 + B} \quad [A4.2-18]$$

Du fait que la réaction a lieu en phase vapeur, le débit liquide dans la section d'épuisement est constant :

$$L_{s+1} = L_2$$

De l'équation A4.2-9 et A4.2-15, on obtient :

$$V_s \cdot \left(\frac{v_k - v_t \cdot y_{k,s}}{v_k - v_t \cdot x_{k,s+1}} \right) + B \left(\frac{v_k - v_t \cdot x_{k,B}}{v_k - v_t \cdot y_{k,s+1}} \right) = V_1 \cdot \left(\frac{v_k - v_t \cdot y_{k,1}}{v_k - v_t \cdot x_{k,2}} \right) + B \left(\frac{v_k - v_t \cdot x_{k,B}}{v_k - v_t \cdot x_{k,2}} \right)$$

Si on multiplie de part et d'autre de l'équation par le produit : $\frac{(v_k - v_t \cdot x_{k,s+1})}{B(v_k - v_t \cdot x_{k,B})}$, on obtient :

$$\frac{V_s}{B} \cdot \left(\frac{v_k - v_t \cdot y_{k,s}}{v_k - v_t \cdot x_{k,B}} \right) + 1 = \frac{(v_k - v_t \cdot x_{k,s+1})}{(v_k - v_t \cdot x_{k,2})} \cdot \left[\frac{V_1}{B(v_k - v_t \cdot x_{k,B})} + 1 \right]$$

$$\text{D'où : } s_s^* + 1 = \frac{v_k - v_t \cdot x_{k,s+1}}{v_k - v_t \cdot x_{k,2}} \cdot (s_{\text{ext}}^* + 1) \quad [\text{A4.2-19}]$$

$$\text{Avec : } s_{\text{ext}}^* = s \cdot \left(\frac{v_k - v_t \cdot y_{k,1}}{v_k - v_t \cdot x_{k,B}} \right) \quad [4.2-20] \quad \text{et} \quad s = \frac{V_1}{B} \quad [\text{A4.2-21}]$$

La composition de la phase liquide $X_{i,s+1}$ ne peut être calculée de façon explicite car celle-ci dépend du taux de rebouillage modifié s_s^* qui lui-même dépend de la composition réelle du liquide $x_{k,s+1}$.

On obtient donc une expression implicite du profil de composition dans la section d'épuisement.

Le débit liquide dans la section d'épuisement est constant.

$$L = B \frac{s \cdot (v_k - y_{k,1} \cdot v_t) + (v_k - x_{k,B} \cdot v_t)}{(v_k - x_{k,2} \cdot v_t)} \quad [\text{A4.2-22}]$$

(b) Profil dans la section intermédiaire

La figure A4.2-2 présente un schéma entrée-sortie de la section intermédiaire.

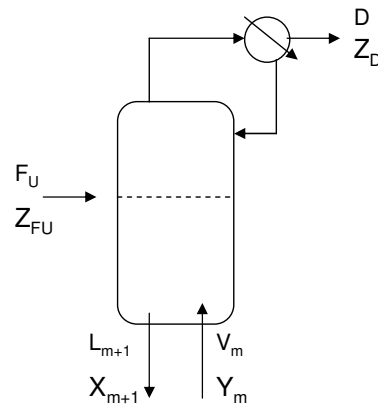


Figure A 4.2-2. Schéma d'entrée-sortie de la section intermédiaire.

En terme de compositions réactives, le bilan partiel et global s'écrivent comme suit :

Bilan partiel :

$$V_m \cdot (v_k - v_t \cdot y_{k,m}) \cdot Y_{i,m} + F_U \cdot (v_k - v_t \cdot z_{k,F_U}) \cdot Z_{i,F_U} = L_{m+1} (v_k - v_t \cdot x_{k,m+1}) \cdot X_{i,m+1} + D (v_k - v_t \cdot z_{k,D}) \cdot Z_{i,D} \quad [A4.2-23]$$

Bilan global :

$$V_m \cdot (v_k - v_t \cdot y_{k,m}) + F_U \cdot (v_k - v_t \cdot z_{k,F_U}) = L_{m+1} (v_k - v_t \cdot x_{k,m+1}) + D (v_k - v_t \cdot z_{k,D}) \quad [A4.2-24]$$

On déduit :

$$X_{i,m+1} = \frac{F_U \cdot (v_k - v_t \cdot z_{k,F_U}) \cdot Z_{i,F_U} - D (v_k - v_t \cdot z_{k,D}) \cdot Z_{i,D}}{F_U \cdot (v_k - v_t \cdot z_{k,F_U}) + V_m \cdot (v_k - v_t \cdot y_{k,m}) - D (v_k - v_t \cdot z_{k,D})} + \frac{V_m \cdot (v_k - v_t \cdot z_{k,m})}{F_U \cdot (v_k - v_t \cdot z_{k,F_U}) + V_m \cdot (v_k - v_t \cdot z_{k,m}) - D (v_k - v_t \cdot z_{k,D})} \cdot Y_{i,m} \quad [A4.2-25]$$

La Figure A4.2-3 présente un schéma de la section intermédiaire avec les entrées sorties autour des plateaux d'alimentation.

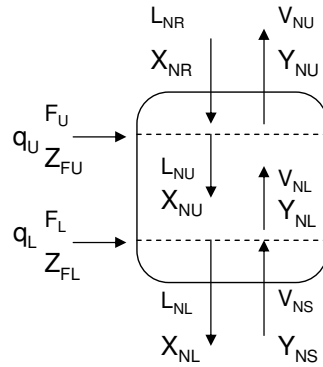


Figure A 4.2-3. Schéma de la section intermédiaire- entrée-sortie autour des plateaux d'alimentation.

Avec :

N_S est le dernier plateau d'épuisement

N_R est le dernier plateau d'enrichissement.

q_U représente l'état de l'alimentation supérieure.

q_L représente l'état de l'alimentation inférieure.

N_L est le numéro du plateau bas d'alimentation (en comptant du bas vers le haut de la colonne) qui correspond au premier plateau de la section intermédiaire ($m=1$).

N_U est le numéro du plateau haut d'alimentation qui correspond au dernier plateau de la section intermédiaire.

On écrit les bilans de matière de la phase vapeur autour de l'étage inférieur de l'alimentation :

Bilan global :

$$V_{N_L} (v_k - v_t \cdot y_{k,N_L}) = V_{N_S} (v_k - v_t \cdot y_{k,N_S}) + F_L q_L (v_k - v_t \cdot z_{k,FL}) \quad [A4.2-26]$$

Bilan partiel :

$$V_{N_L} (v_k - v_t \cdot y_{k,N_L}) \cdot Y_{i,N_L} = V_{N_S} (v_k - v_t \cdot y_{k,N_S}) \cdot Y_{i,N_S} + F_L q_L (v_k - v_t \cdot z_{k,FL}) \cdot Z_{i,FL} \quad [A4.2-27]$$

On déduit :

$$V_{N_L} = \frac{V_{N_S} (v_k - v_t \cdot y_{k,N_S}) + F_L q_L (v_k - v_t \cdot z_{k,FL})}{(v_k - v_t \cdot y_{k,N_L})} \quad [A4.2-28]$$

Et :

$$Y_{i,N_L} = \frac{V_{N_S} (v_k - v_t \cdot y_{k,N_S}) \cdot Y_{i,N_S} + F_L q_L (v_k - v_t \cdot z_{k,FL}) \cdot Z_{i,FL}}{V_{N_L} (v_k - v_t \cdot y_{k,N_L})} \quad [A4.2-29]$$

On écrit les bilans de matière de la phase liquide autour de l'étage supérieur de l'alimentation :

Bilan global :

$$L_{N_U} (v_k - v_t \cdot x_{k,N_U}) = L_{N_R} (v_k - v_t \cdot x_{k,N_R}) + F_U (1 - q_U) (v_k - v_t \cdot z_{k,F_U}) \quad [A4.2-30]$$

Bilan partiel :

$$L_{N_U} (v_k - v_t \cdot x_{k,N_U}) \cdot X_{i,N_U} = L_{N_R} (v_k - v_t \cdot x_{k,N_R}) \cdot X_{i,N_R} + F_U (1 - q_U) (v_k - v_t \cdot z_{k,F_U}) \cdot Z_{i,F_U}$$

[A4.2-31]

On déduit :

$$L_{N_U} = \frac{L_{N_R} (v_k - v_t \cdot x_{k,N_R}) + F_U (1 - q_U) (v_k - v_t \cdot z_{k,F_U})}{(v_k - v_t \cdot x_{k,N_U})} \quad [A4.2-32]$$

Et

$$X_{i,N_U} = \frac{L_{N_R} (v_k - v_t \cdot x_{k,N_R}) \cdot X_{i,N_R} + F_U (1 - q_U) (v_k - v_t \cdot z_{k,F_U}) \cdot Z_{i,F_U}}{L_{N_U} (v_k - v_t \cdot x_{k,N_U})} \quad [A4.2-33]$$

Du fait que la réaction a lieu en phase vapeur, l'équation A4.2-32 devient :

$$L_{N_U} = L_{N_R} + F_U q_U = D \cdot r + F_U (1 - q_U) \quad [A4.2-34]$$

Le débit liquide dans la section intermédiaire est constant :

$$L = L_{N_U} = \text{CSTE} \quad [A4.2-35]$$

V_m Étant exprimé en fonction de x_{m+1} , on obtient une expression implicite du profil de composition dans la section intermédiaire.

$$X_{i,m+1} = \frac{F_U \cdot (v_k - v_t \cdot z_{k,F_U}) \cdot Z_{i,F_U} - D(v_k - v_t \cdot z_{k,D}) \cdot z_{i,D}}{L(v_k - v_t \cdot x_{k,m+1})} + \frac{L_{m+1}(v_k - v_t \cdot x_{k,m+1}) + D(v_k - v_t \cdot z_{k,D}) - F_U \cdot (v_k - v_t \cdot z_{k,F_U})}{L(v_k - v_t \cdot x_{k,m+1})} \cdot Y_{i,m}$$

[A4.2-36]

Le débit vapeur dans la section intermédiaire est donné par :

$$V_m = \frac{L(v_k - v_t \cdot x_{k,m+1}) + D(v_k - v_t \cdot z_{k,D}) - F_U \cdot (v_k - v_t \cdot z_{k,F_U})}{(v_k - v_t \cdot y_{k,m})} \quad [A4.2-37]$$

La composition de la phase liquide $X_{i,m+1}$ ne peut être calculée de façon explicite, car celle-ci dépend de la composition réelle du liquide $x_{k,m+1}$.

On obtient donc une expression implicite du profil de composition dans la section intermédiaire.

Pour générer le profil intermédiaire, il est donc nécessaire de calculer globalement l'ensemble des valeurs des variables relatif au plateau m en résolvant le système d'équation non linéaire constitué par l'équation de l'opérateur, les relations d'équilibre liquide-vapeur et l'équation d'équilibre chimique.

(c) Profil d'enrichissement réactif

La figure A4.2-4 présente un schéma d'entrée-sortie dans la section d'enrichissement réactif.

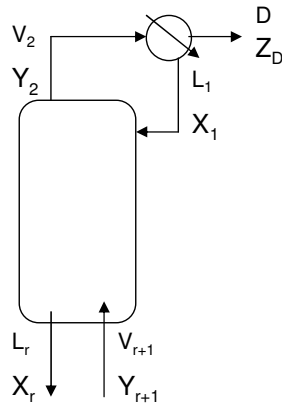


Figure A4.2-4. Schéma de la section d'enrichissement réactif entrée-sortie.

En terme de compositions réactives, le bilan partiel et global s'écrivent comme suit :

Bilan global :

$$V_{r+1} \cdot (v_k - v_t \cdot y_{k,r+1}) = L_r (v_k - v_t \cdot x_{k,r}) + D(v_k - v_t \cdot z_{k,D}) \quad [A4.2-38]$$

Bilan partiel :

$$V_{r+1} \cdot (v_k - v_t \cdot y_{k,r+1}) \cdot Y_{i,r+1} = L_r (v_k - v_t \cdot x_{k,r}) \cdot X_{i,r} + D(v_k - v_t \cdot z_{k,D}) \cdot Z_{i,D} \quad [A4.2-39]$$

On définit le taux de reflux modifié comme suit :

$$r_r^* = \frac{L_r}{D} \cdot \frac{v_K - v_t x_{k,r}}{v_k - v_t z_{k,D}} \quad [A4.2-40] \quad \text{avec :} \quad r = \frac{L}{D} \quad [A4.2-41]$$

On peut réécrire l'équation A4.2-39 pour obtenir l'équation de l'opérateur :

Lorsque la colonne fonctionne à reflux fini,

$$Y_{i,r+1} = \frac{r_r^*}{r_r^* + 1} X_{i,r} + \frac{1}{r_r^* + 1} Z_{i,D} \quad i=1, N_c \text{ et } i \neq k \quad [A4.2-42]$$

Lorsque la colonne fonctionne à reflux total, les profils dans la zone d'enrichissement réactif s'assimilent aux courbes de distillation réactive :

$$Y_{i,r+1} = X_{i,r} \quad i=1, N_c \text{ et } i \neq k \quad [A4.2-43]$$

Les débits liquides et vapeurs dans la section d'enrichissement sont donnés par :

$$V_{r+1} = (r_r^* + 1) \cdot D \cdot \frac{v_k - v_t \cdot z_{k,D}}{v_k - v_t \cdot y_{k,r+1}} \quad [A4.2-44]$$

$$L_r = \frac{r_r^* \cdot D \cdot (v_k - v_t z_{k,D})}{(v_k - v_t x_{k,r})} \quad [A4.2-45]$$

Dans le cas de réactions en phase vapeur, le débit liquide L_r est constant dans la colonne. L'expression de r_r^* peut être réécrite comme suit :

$$r_r^* = r_{\text{ext}} \cdot \frac{v_K - v_t x_{k,r}}{v_k - v_t z_{k,D}} \quad [A4.2-46]$$

On obtient une expression explicite du profil de composition dans la section d'enrichissement réactif.

A4.3 Architecture des programmes

L'environnement de développement des programmes est Fortran 90. Les programmes sont basés sur une approche modulaire dite approche composant. Ils font appel à des fonctions thermodynamiques, numériques et graphiques disponibles grâce aux interfaces :

➤ Interface numérique :

- ◆ DISCO : Logiciel développé au Laboratoire de Génie Chimique [Le Lann, 1999] pour l'intégration d'un ensemble d'équations algébro-différentielles.
- ◆ DNEWTON : Sous-programme développé au laboratoire de Génie chimique [Joulia, 1983] pour la résolution de systèmes d'équations non linéaires par la méthode de Newton-Raphson.

➤ Interface graphique :

- ◆ MATLAB : Logiciel de calcul numérique scientifique offrant des fonctions graphiques.

➤ Interface thermodynamique :

- ◆ THUTI : Sous programme qui génère l'interface entre notre programme et la bibliothèque thermodynamique ProPhy32.lib de ProPhy Plus.

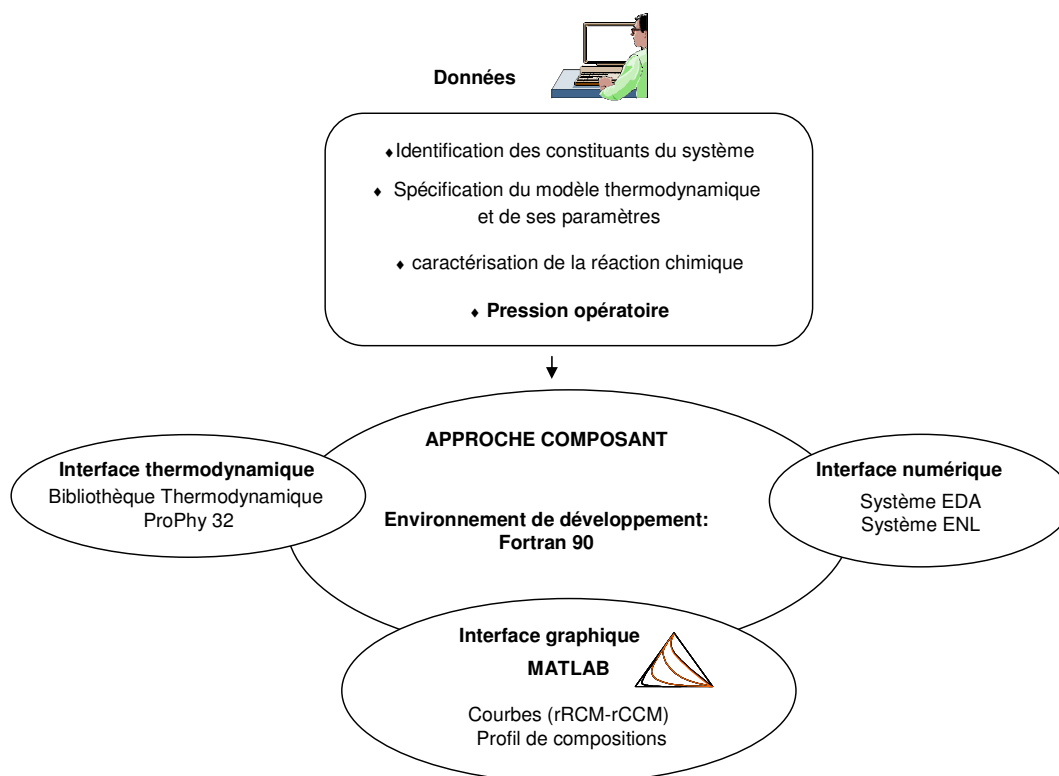


Figure A 4.3-1. Schéma de l'architecture générale des programmes.

A4.4 Données thermodynamiques du système académique

La réaction mise en œuvre est globalement la suivante :



La constante d'équilibre chimique est une constante et est égale à $K_r = 0,4$.

La pression de travail est de 40 atm.

Le modèle thermodynamique utilisé pour décrire ce système est un modèle par coefficients d'activité avec les paramètres d'interaction binaires du modèle NRTL.

Tableau A4.4-1. Paramètres d'interaction binaire, modèle de NRTL à 6 paramètres.

binaires	C_{ij}^0	C_{ji}^0	a_{ij}^0	C_{ij}^T	C_{ji}^T	a_{ij}^T
R1 – R2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
R1 - P	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
R2– P	1492,1000	-121,9690	0,3111	2,1035	1,4969	0,0000

Les binaires $R_1 - R_2$ et $R_1 - P$ sont considérés idéaux (peu d'interactions) du fait qu'ils font intervenir le constituant R_1 faisant partie des familles des incondensables.

Sous une pression de 40 atm, les températures des bulles des corps purs et des azéotropes sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau A4.4-2. Températures de bulles des azéotropes et corps purs sous 40 atm.

Azéotropes et corps purs	Température de bulle en K
R_1	357,88
R_2	524,5
P	498,09
Azéotrope binaire P (63,6% molaire) - R_2	482,25

La Pression et température critique des constituants sont présentées dans le tableau A4.4-3.

Tableau A4.4-3. Pression et température critique des constituants.

Constituant	P_c (atm)	T_c (K)
R_1	46,04	365,57
R_2	217,666	647,13
P	46,9973	508,300

NOMENCLATURE

SCALAIRES

B : débit molaire du résidu (mol.s^{-1})

\bar{B} : débit molaire transformé du résidu (mol.s^{-1})

b^l : débits d'éléments totaux en phase liquide (mol.s^{-1})

b^v : débits d'éléments totaux en phase vapeur (mol.s^{-1})

D : débit molaire du distillat (mol.s^{-1})

\bar{D} : débit molaire transformé du distillat (mol.s^{-1})

D_a : nombre adimensionnel de Damköhler

F : débit molaire de l'alimentation (mol.s^{-1})

\bar{F} : débit molaire transformé de l'alimentation (mol.s^{-1})

F_L : débit molaire de l'alimentation inférieure (mol.s^{-1})

F_U : débit molaire de l'alimentation supérieure (mol.s^{-1})

f : degré de liberté d'un système

g_r : degrés d'évolution de la réaction chimique r sur un étage (mol.s^{-1})

H : enthalpie de la phase vapeur (Joule)

H : enthalpie de la phase liquide (Joule)

$H^{b,l}$: enthalpies de la phase liquide en terme d'éléments (Joule)

$H^{b,v}$: enthalpies de la phase vapeur en terme d'éléments (Joule)

k : constante de vitesse d'une réaction chimique (s^{-1})

K_B : rapport « débit molaire au résidu / débit molaire au distillat »

K_D : rapport « débit molaire au distillat / débit molaire au résidu »

L : débit molaire de la phase liquide (mol.s^{-1})

M : nombre d'éléments dans le système

N_C : nombre de constituants

N_{prod} : nombre de produits dans la réaction

N_{reac} : nombre de réactifs dans la réaction

NET : nombre d'étages théoriques

$N_{\text{épuisement}}$: nombre d'étages dans la section d'épuisement

$N_{\text{enrichissement}}$: nombre d'étages dans la section d'enrichissement

N_{alim} : position du plateau d'alimentation

N_r : nombre de réactions

N_{re} : nombre de réactions instantanément équilibrées

N_p : nombre de phases en présence

N_3 : nombre de nœuds ternaires

N_2 : nombre de nœuds binaires

N_2 : nombre de nœuds qui sont constituants purs

P : pression (bar)

p^0 : pression de vapeur saturante (bar)

q_b : chaleur au bouilleur (W)

q_c : chaleur au condenseur (W)

R : débit molaire de reflux (mol.s^{-1})

R : constante des gaz parfaits ($R=8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

r : taux de reflux

r^b : taux de reflux en éléments

r_v : vitesse de réaction par unité de mole du système (s^{-1})

r_r^* : taux de reflux modifié

S_3 : nombre de points de selle ternaires

S_2 : nombre de points de selle binaires

s_s^* : taux de rebouillage modifié

$s_{\text{min}}^{\text{reac}}$: taux de rebouillage minimum associé au profil réactif

$s_{\text{min}}^{\text{pure}}$: taux de rebouillage minimum associé au profil de séparation pure

t : temps (s)

T : température (K)

U^V : rétention vapeur dans le système (mol)

U^L : rétention molaire liquide dans le système (mol)

U : rétention molaire global dans le système (mol)

V : débit molaire de la phase vapeur (mol.s^{-1})

v : variance

W^L : fraction élémentaire en phase liquide

W^V : fraction élémentaire en phase vapeur

▪ Lettres grèques

δ_t : total cascade difference point

δ_n : cascade difference point relatif à l'étage n

α_{AB} : volatilité relative d'un constituant A par rapport à un constituant B

χ : évolution de la réaction chimique (mol.s^{-1})

v_t : somme des coefficients stœchiométriques d'une réaction chimique

τ^L : temps adimensionnel (modèle de condensation ouverte)

τ^V : temps adimensionnel (modèle d'évaporation ouverte)

VECTEURS

\mathbf{a} : activités des N_C constituants du système

\mathbf{c}_P : stœchiométrie normalisée relatif aux produits

\mathbf{c}_R : stœchiométries normalisées relatives aux réactifs

E_{act} : énergie d'activation des réactions (J.mol^{-1})

f : fugacité des constituants

\mathbf{K} : constantes d'équilibre liquide - vapeur des constituants du système

\mathbf{K}_r : constantes d'équilibre chimique des réactions mise en jeu dans le système

k^0 : terme pré-exponentiel dans l'expression des constantes cinétiques des réactions (s^{-1})

\mathbf{mK} : constantes d'équilibres liquide- vapeur des constituants calculée par le modèle

\mathbf{ma} : coefficients d'activités des constituants calculés par le modèle

\mathbf{mK}_r : constantes d'équilibre chimique des réactions calculées par le modèle

- \mathbf{R} : taux de conversion des réactions chimiques du système
- \mathbf{X} : composition réactive des constituants en phase liquide
- \mathbf{X}_B : composition réactive des constituants au distillat en phase liquide
- \mathbf{x} : composition molaire des constituants en phase liquide
- \mathbf{x}_B : composition molaire des constituants au résidu
- \mathbf{x}_F : composition molaire des constituants dans l'alimentation
- $\mathbf{x}(\mathbf{r})$: fractions molaires liquides des constituants de référence
- \mathbf{Y} : composition réactive des constituants en phase vapeur
- \mathbf{y} : composition molaire des constituants en phase vapeur
- $\mathbf{y}(\mathbf{r})$: fractions molaires vapeurs des constituants de référence
- \mathbf{Z} : composition réactive des constituants en phase liquide ou vapeur
- \mathbf{Z}_D : composition réactive des constituants au distillat en phase liquide
- \mathbf{z} : composition molaire des constituants en phase liquide ou vapeur
- \mathbf{z}_D : composition molaire des constituants au distillat liquide ou vapeur
- \mathbf{v} : coefficient stœchiométrique des constituants dans une réaction chimique
- \mathbf{v}_t : sommes des coefficients stœchiométriques de chaque réaction
- \mathbf{v}^T : transposé du vecteur des coefficients stœchiométriques d'un constituant dans les réactions
- \mathbf{v}_t^T : transposé du vecteur des sommes des coefficients stœchiométriques
- \mathbf{v}_{prod} : coefficients stœchiométrique des produits
- \mathbf{v}_{reac} : coefficients stœchiométriques des produits
- δ_R : coordonnées du "réactive difference point" (RDP)
- τ_D : taux de récupération des constituants au distillat
- τ_B : taux de récupération des constituants au résidu
- ξ : degré d'avancement des réactions chimiques dans le système (mol)
- ζ^L : vitesse adimensionnelle de l'avancement des réactions chimiques (modèle de condensation ouverte)
- ζ^V : vitesse adimensionnelle de l'avancement des réactions chimiques (modèle d'évaporation ouverte)

$\gamma\phi^{\text{phase}}$: expression des contributions dues à la non idéalité de la phase considérée

γ : coefficients d'activités des N_C constituants du système

ϕ : coefficient de fugacité

μ : potentiel chimique des espèce en solution

MATRICES

\mathbf{A} : nombre de chaque élément dans les constituants du système

\mathbf{I}_{N_r} : matrice identité de dimension N_r

\mathbf{J} : matrice du Jacobien \mathbf{v} : coefficients stœchiométriques des constituants dans les réactions

\mathbf{o} : ordres dans les réactions pour chaque constituant

$\Phi(r)$: coefficients stœchiométriques des constituants de référence dans les réactions

EXPOSANTS

L : relatif à la phase liquide

l : relatif à la phase liquide (approche par élément)

V : relatif à la phase vapeur

v : relatif à la phase vapeur (approche par élément)

* : relatif aux “pseudo” conditions initiales

ϕ : relatif à l'état standard

(0) : relatif aux conditions initiales

INDICES

azéo : relatif à un azéotrope

B : relatif au résidu

Condenseur : relatif au courant vapeur (ou liquide) alimentant (ou quittant) le condenseur

D : relatif au distillat

ébu : relatif à l'ébullition

F : relatif à l'alimentation

FU : relatif à l'alimentation supérieure (cas d'une colonne à double alimentation)

FL : relatif à l'alimentation inférieure (cas d'une colonne à double alimentation)

I : relatif au constituant i

j : relatif à la réaction r

K : relatif au constituant de référence

N : relatif à l'étage n

P : relatif au point de pincement/ou au produit

Ph : relatif à la phase

Rebouilleur : relatif au courant liquide (ou vapeur) alimentant (ou quittant) le rebouilleur.

R : relatif à la réaction r et également relatif à la section d'enrichissement

R : relatif aux réactifs

s : relatif à la section d'épuisement

ABBREVIATIONS

ARP : Analyse des Régimes Permanent

DBM : Droite de Bilan Matière

DIC : Droite d'Interaction Chimique

RDP : *Reactive Difference Point*

ECP : Equilibre chimique et entre phases

CTEMO : *Constant Total Element Molar Overflow*

BVD : *Boundary Value Design Method*

CMO : *Constant Molar Overflow*

MINLP : *Mixed Integer Non Linear programming*

MESH : bilan Matière, équation d'Equilibre, équation de Sommation, bilan enthalpique

rRCM : *reactive Residu Curve Map*

rCCM : *reactive Condensation Curve Map*

SA : *Static Analysis*

INTINT : *Intelligent Column Internals for Reactive Separation*

RBM : *Rectification Body Method*

LGC : Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse

LATEP : Laboratoire de Thermique et d'Energétique de Pau

GA : *General Atomics co*

SNL : *Sandia National Laboratory*

JAERI : *Japan Atomic energy research institute*

CEA : Commissariat à l'énergie atomique

AFH2 : Association française de l'hydrogène

HTGR : *High Temparture Gaz Reactor*

IAEA : *International Atomic Energy Research Initiative*

NERI : *National Environnemental Research Institute*

I-S : Iode-Soufre

DOE : *American Department of Energy*

EDD : Electro-Electrodialyse

NCLI : *National Chemical Laboratory For Industry*

BIBLIOGRAPHIE

A

- Agrawa R.**, Offutt M. et Ramage P.M., **2005**,
Hydrogen Economy – An opportunity for chemical Engineers?
AIChE Journal, Vol. 51, No 6, pp. 1582-1589.
- Almeida-Rivera C.P.** et Grievink J., **2001**,
Reactive distillation: on the development of an integrated design methodology,
Chem. Ing. Tech., Vol. 73, No. 6, pp. 777-777.
- Almeida-Rivera C.P.**, Swinkels P.L.J. et Grievink J., **2004**,
Designing reactive distillation processes: present and future,
Comp. Chem. Eng., Vol. 28, pp. 1997-2020.
- Andrzej S.**, **2003**,
Reactive separation for intensification: an industrial perspective,
Chem. Eng. Proc., Vol. 42, pp. 137- 144.
- Arifal G.**, Hwang J. et Onuki K., **2002**,
Electro-electrodialysis of hydroiodic acid using the cation exchange membrane cross-linked by accelerated electron radiation,
Journal of membrane science, 201, pp. 39-44.
- Association Française de l'hydrogène (AFH₂)**, Février **2004**,
Pourquoi l'hydrogène ?
Version 4.2.
Sites Internet de l'association française de l'hydrogène :
www.afh2.org

B

- Balashov M.I.** et Serafimov L.A., **1980**,
The Statics analysis of continuous combined reactive distillation processes,
Theor. Found. Of Chem. Eng., Vol. 14, pp. 803-808.
- Barbosa D.** et Doherty M.F., **1987a**,
A new set of composition variables for the representation of reactive phase diagrams,
Proc. R. Soc. Lond., A413, pp. 459-464.
- Barbosa D.** et Doherty M.F., **1987b**,
The simple distillation of homogeneous reactive mixtures,
Chem. Eng. Sci., Vol. 43, No. 3, pp. 541-550.
- Barbosa D.** et Doherty M.F., **1987c**,
Design and minimum reflux calculations for single-feed multicomponent reactive distillation columns,
Chem. Eng. Sci., Vol. 43, No. 7, pp. 1523-1537.
- Barbosa D.** et Doherty M.F., **1987d**,
Design and minimum reflux calculations for double-feed multicomponent reactive distillation columns,
Chem. Eng. Sci., Vol. 43, No. 9, pp. 2377-2389.
- Bausa J.**, Watsdorf V. et Marquardt W., **1998**,
Shortcut method for non-ideal multicomponent distillation,
AIChE Journal, Vol. 44, pp. 2181.

- Berndahauser C.** et Knoche K. F., **1994**,
Experimental investigations of thermal HI decomposition from H₂O-HI-I₂ solution,
International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 19, N°3, pp. 239-244.
- Bessling B.**, Schembecker G. et Simmrock K.H., **1997**,
Design of processes with reactive distillation line diagrams,
Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 36, pp. 3032-3042.
- Boodhoo K.V.**, Jachuck R.J. et Ramshaw C., **1997**,
Spinning disk reactor for the intensification of styrene polymerisation,
Proceedings, 2nd Intl. Conf. Proc. In Pract., Vol. 28, BHR Group, London, pp. 125-133.
- Buteau F.**, Demange C. et Moreau R., **1993**,
Development status on an advances electrolyser,
International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 18, N°9, pp. 727-73.
- Buzad G.** et Doherty M.F., **1994**,
Design of three-component kinetically controlled reactive distillation columns using fixed point methods,
Chem. Eng. Sci., Vol. 49, No. 12, pp. 1947-1963.
- Buzad G.** et Doherty M.F., **1995**,
New tools for the design of kinetically controlled reactive distillation columns for ternary mixtures.,
Comp. Chem. Eng., Vol. 19, No. 4, pp. 395-408.

C

- Carvill B.T.**, Hufton J.R, Anand M. et Sircar S., **1996**,
Sorption-enhanced reaction process,
AIChE Journal, Vol. 42, pp. 2765-2772.
- Castier M.**, Rasmussen P. et Fredenslund A., **1989**,
Calculation of simultaneous chemical and phase equilibria in nonideal systems,
Chem. Eng. Sci., Vol.44, No.2, pp. 237-248.
- Chadda N.**, Malone M. et Doherty M.F., **2001**,
Effect of chemical kinetics on feasible splits for reactive distillation,
AIChE Journal, Vol. 47, No. 3, pp. 590-601.
- Chauvel A.** Lefebvre G. et Castex L., **1985**,
Procédés de pétrochimie- caractéristiques techniques et économiques,
Tome 1 et 2. Editions Technip, pp. 456.
- Ciric A.R.** et Gu D., **1994**,
Synthesis of nonequilibrium reactive distillation by MINLP optimization,
Ame. Inst. Chem. Eng. Jour., Vol. 40, pp. 1479-1487.
- Commissariat à l'énergie atomique **CEA**, **2005**,
L'hydrogène, les nouvelles technologies de l'énergie,
Clefs CEA - N°50/51-HIVER 2004-2005.

D

- Daza O. S.**, Perez-Cineros E., Perderson E.B. et Gani R., **2003**,
Graphical and stage to stage methods for reactive distillation design,
AIChE, Vol. 49, No. 11, pp. 2822-2841.

DeGarmo J.L., Parulekar V.N. et Pinjala V., 1992,
Consider Reactive Distillation,
Chem. Eng. Prog., pp. 43-50.

Doherty M.F. et Buzad G., 1992,
Reactive distillation by design,
TransIChemE, Vol. 70, Part A, pp. 448-458.

Doherty M.F. et Malone M.F., 2001,
Conceptual design of distillation systems,
McGraw Hill, NewYork, pp. 545.

Druart F., 2002,
Contribution à la distillation catalytique : modélisation et étude expérimentale,
Thèse de doctorat Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA) - Laboratoire de Thermique et d'Energétique de Pau (LATEP).

E

Elgue S., 2002,
Optimisation de synthèses pharmaceutiques globales intégrant les aspects environnementaux et de sécurité,
Thèse de doctotat – Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT) – Laboratoire de Génie Chimique (LGC).

Engels H. et Knoche, 1986,
Vapor pressures of the system HI/H₂O/I₂ et H₂,
International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 11, N°11, pp. 703-707.

Engels, H., 1982,
Phase equilibria and phase diagrams of electrolytes
Chemistry data series, Vol.11, part 1, **Dechema.**

Espinosa J., Scena N. et Perez G., 1993,
Graphical procedure for reactive distillation systems,
Chem. Eng. Comm., Vol. 119, pp. 109-124.

Espinosa J., Aguirre P. et Pérez G., 1995,
Some aspects in the design of multicomponent reactive distillation columns including non-reactive species,
Chem. Eng. Sci., Vol. 50, No. 3, pp. 469-484.

Essalhi M., 2002,
Production d'Hydrogène par le cycle thermochimique I-S – Représentation des équilibres chimiques et physiques du système H₂O-HI-I₂,
Rapport de stage DEA.

F

Frey T. et Stichlmair J., 2000,
MINLP optimization of reactive distillation columns,
ESCAPE 10- European Symposium of Computer Aided Process Engineering, pp. 115-120.

Funk J., 2001,
Thermochemical hydrogen production : past and present,
International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 26, N°3, pp. 185-190.

G

Gaspillo P.D., Abbela L.C. et Goto S., 1998,

Dehydrogenation of 2-propanol in reactive distillation column for chemical heat pump,
Jour. Eng. Chem. Jap., Vol. 31, pp. 440-444.

General Atomics Project 30047 publié en Juin **2003,**

High efficiency generation of hydrogen fuels using nuclear power,

General Atomics Final technical report for the period August 1, 1999 through september 30, 2002.

Giessler S., Danilov R.Y., Pisarenko R.Y., Serafimov L.A., Hasebe S. et Hashimoto I., 1998,

Feasibility study of reactive distillation using the analysis of statics,
Ind .Eng. Chem.Res., Vol. 37, pp. 4375-4382.

Giessler S., Danilov R.Y., Pisarenko R.Y., Serafimov L.A., Hasebe S. et Hashimoto I., 1999,

Design and synthesis of feasible reactive distillation processes,
Comp. Chem. Eng. Suppl, S. 811-S814.

Giessler S., Danilov R.Y., Pisarenko R.Y., Serafimov L.A., Hasebe S. et Hashimoto I., 2001,

Systematic structure generation for reactive distillation processes,
Comp. Chem. Eng., Vol. 25, pp. 49-60.

Gomez, 2005,

Conception optimale par la méthode MINLP basée sur un modèle de non équilibre,

Thèse de doctorat –Laboratoire de thermique et d'énergétique de Pau (LATEP).

Gonzalez J. C. et Fair R.J., 1997a,

Preparation of tertiary amyl alcohol in a reactive distillation column.1.reaction kinetics. Chemical equilibrium, and mass transfer issues,

Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 36, pp. 3833-3844.

Gonzalez J. C et Fair R.J., 1997b,

Preparation of tertiary amyl alcohol in a reactive distillation column.2.reaction kinetics. Experimental demonstration and simulation of column characteristics,

Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 36, pp. 3845-3853.

Goto S., Tagawa T. et Omiya T., 1993,

Dehydrogenation of cyclohexane in a PSA reactor using Hydrogen occlusion alloy,

Chem. Eng. Essay (Japan), Vol. 19, pp. 978-983.

Groemping M., Dragomir R. M. et Jobson M., 2004,

Conceptual design of reactive distillation columns using stage composition lines,

Chem. Eng. Proc. Vol. 43, No. 3, pp. 369-382.

H

Han C. et Harrison D.P, 1994,

Simultaneous shift reaction and carbon dioxide separation for the direct production of hydrogen,

Chemical Engineering Science, 49, 5875-5883.

Huften J.R., Mayorga S. et Sircar S., 1999,

Sorption-enhanced reaction process for hydrogen production,

AIChE Journal, 45, 248-256.

Huss R.S., Chen F., Malone M.F. et Doherty M.F., **2003**,

Reactive distillation of methyl acetate production,
Comp. Chem. Eng., Vol. 27, pp. 1855-1866.

Hwang G., Onuki K. et Shimizu S., **2000**,

Separation of Hydrogen from a H₂–H₂O–HI gaseous mixture using a Silica Membrane,
AIChE Journal, Vol. 46, No 1, pp. 92-98.

Hwang G. et **Onuki K.**, **2001**,

Simulation study on the catalytic decomposition of hydrogen iodide in the membrane reactor with a silica membrane for the thermochemical water-splitting IS process,
Journal of membrane science, 194, pp. 207-215.

Hwang G., Onuki K., Nomura M., Kasahara S. et Kim J., **2003**,

Improvement of thermochemical water-splitting IS (iodine-sulphur) process by electro-electrodialysis,
Journal of membrane science, 220, pp. 129-136.

K

Kasahara S., Kubo S., Onuki K. et Nomura M., **2004**,

Thermal efficiency evaluation of HI synthesis/concentration procedures in the thermochemical water splitting IS process,
Int. Journal of Hydrogen Energy, 29, pp. 579-587.

Kiva V. N., Hilmen E. K. et Skogestad S., **2003**,

Azeotropic phase equilibrium diagrams : a survey,
Chem. Eng. Sci., Vol. 58, No. 10, pp. 1903-1953.

Kracek F.C., **1931**,

Solubilities in the system water-iodine to 200°C,
J. Phys. Chem. Vol. 35, pp. 417.

Krishna R., **2002**,

Reactive separations: more ways to skin a cat,
Chem. Eng. Sci. Vol. 57, pp. 1491-1504.

Kubo S., Nakajima H., Kasahara S., Higashi S., Masaki T., Abe H. et Onuki K., **2004**,

A demonstration study on a closed-cycle hydrogen production by the thermochemical water-splitting iodine-sulfur process,
Nuclear engineering and design, Vol. 233, pp. 347-354.

Kuczynski M., Oyevaar M.H., Pieters R.T. et Westerterp K.R., **1987**,

Methanol synthesis in a countercurrent gas-solid trickle flow reactor. An experimental study,
Chem. Eng. Sci., 42, pp. 1887-1898.

Kurdyumov S., Tsekhovoi, A. R. et Rozental A. L., **1996**,

Steam conversion of methane in the presence of a carbon dioxide,
Petroleum Chemistry, Vol. 36, pp. 139-143.

L

Lee J.W., S. Hauan, Lien K.M. et Westerberg A.W., **2000a**,

A graphical method for designing reactive distillation columns. II. The McCabe-Thiele method,
Proc. R. Soc. Lond. A 456, pp. 1965-1978.

Lee J.W., S. Hauan, Lien K.M. et Westerberg A.W., **2000b**,

A graphical method for designing reactive distillation columns I. The Ponchon–Savarit method,
Proc. R. Soc. Lond. A 456, pp. 1953-1964.

Lee J.W., Hauan S. et Westerberg A.W., 2000c,
Graphical methods for reaction distribution in reactive distillation column,
AIChE Journal, Vol. 46, No. 6, pp. 1218-1233.

Lee J.W., Hauan S. et Westerberg A.W., 2001,
Feasibility of a reactive distillation column with ternary mixtures.,
Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 40, pp. 2714-2728.

Lee J.W., Brüggemann S. et Marquardt W., 2003,
Shortcut method for kinetically controlled reactive distillation systems,
AIChE Journal, Vol. 49, No. 6, pp. 1471-1487.

Levy S.G., Van Dongen D.B. et Doherty M.F., 1985,
Design and synthesis of homogeneous azeotropic distillation. 2. Minimum reflux calculations for nonideal and azeotropic columns,
Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 24, pp. 463-474.

Lewis W.K. et Matheson G.L., 1932,
Design of rectifying columns for natural and refinery gasoline,
Ind. Eng. Chem., Vol. 24, pp. 494.

M

MacCabe W.L. et Thiele E.W., 1925,
Graphical design of fractionating columns,
Ind. Eng. Chem., Vol. 17, pp. 605-611.

Mahajani M.S., 1999,
Design of reactive distillation columns for multicomponent kinetically controlled reactive systems,
Chem. Eng. Sci., Vol. 54, No. 10, pp. 1425-1430.

Mathias P.M., Brown L.C., March, 2003,
Thermodynamics of the sulphur-iodine cycle for thermochemical hydrogen production,
Presented at 68th Annual Meeting of the Society of Chemical Engineers, Japan.

Mathias P.M., 2005,
Applied thermodynamics in chemical technology : current practice and future challenges,
Fluid Phase Equilibria, Vol. 228-229, pp. 49-57.

Melles S., Grievink J. et Schrans M.S., 2000,
Optimisation of the conceptual design of reactive distillation columns,
Chem. Eng. Sci., Vol. 55, No. 11, pp. 2089-2097.

N

Neumann, Diplomaufgabe, RWTH Aachen, 28-01-1987.

Noeres C., Kening E.Y et Gorak A., 2003,
Modelling of reactive separation processes : reactive adsorption and reactive distillation,
Chem. Eng. Proc., Vol. 42, pp. 157-178.

Nomura M., Nakao S., Okuda H., Fujiwara S., Kasahara S., Ikenoya K., Kubo S. et Onukii K., Août 2004a,
Development of an Electrochemical Cell for Efficient Hydrogen Production through the IS Process,
AIChE Journal, Vol. 50, No 8, pp. 1991-1998.

- Nomura M.**, Fujiwara S., Ikenoya K., Kasahara S., Nakajima H., Kubo S., Hwang G., Choi H. et Onuki K., **2004b**,
Application of an electrochemical membrane reactor to the thermochemical water splitting IS process for hydrogen production,
Journal of membrane science, Vol. 240, No. 1-2, pp. 221-226.
- Nomura M.**, Kasahara S., Okuda H. et Nakao S., **2005**,
Evaluation of the IS process featuring membrane techniques by total thermal efficiency,
Int. Journal of Hydrogen Energy. Vol. 30, No. 13-14, pp. 1465-1473.
- Norman J.H.**, Besenbruch G.E., Brown L.C., O'Keefe D.R et Allen C.L., **1982**,
Thermochemical water splitting cycle, bench scale investigations, and process engineering, Final report for the period February 1977 through December 1981,
La Jolla, CA: General Atomics Corp. Report GA-A16713.
- O'Keefe D.**, Allen C., Besenbruch G., Brown L., Norman J. et Sharp R., **1982**,
Preliminary results from bench scale testing of a sulfur-iodine thermochemical water-splitting cycle,
International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 7, No. 5, pp. 381-392.
- O'Keefe D.**, Norman J. H. et Williamson D. G., **1980**,
Catalysis research in thermochemical water-splitting processes,
Catal. Rev. Sci. Eng., Vol. 22, No. 3, pp. 325-369.
- Onuki K.**, Hwang G. et Shimizu S., **2000**,
Electrodialysis of hydroiodic acid in the presence of iodine,
Journal of membrane science, 175, pp. 171-179.
- Onuki K.**, Hwang G., Arifal et Shimizu S., **2001**,
Electro-electrodialysis of hydroiodic acid in the presence of iodine at elevated temperature,
Journal of membrane science, Vol. 192, pp. 193-199.

O

- Okasinski M.J.** et Doherty M.F., **1998**,
Design method for kinetically controlled, staged reactive distillation columns,
Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 37, pp. 2821-2834.

P

- Pérez-Cisneros E.S.**, Gani R. et Michelsen M.L., **1997**,
Reactive separation systems I- Computation of chemical and physical equilibrium,
Chem. Eng. Sci., Vol. 52, pp. 527.
- Pisarenko Yu. A.** et Serafimov L.A., **1991**,
Statics of systems involving chemical conversions,
Teor.Os. Khim. Tekh., Vol. 25, No. 5, pp. 627-637.
- Ponchon M.**, **1921**,
Tech. Modern, Vol. 13, pp. 20-55.
- ProSim**, 18 Juillet **2003**,
Intégration de modèles thermodynamiques dans les logiciels ProSim et Simulation d'une colonne réactive -1/2,
Rapport d'étude Réf.: RE 013 G E05.

Q

Qi Z., Kolah A. et Sundmacher K., **2002**,
Residue curve maps for reactive distillation systems with liquid-phase splitting,
 Chem. Eng. Sci., Vol. 57, pp. 163-178.

R

Ramshaw, C., **1995**,
The incentive for process intensification, proceedings,
 1st Intl. Conf. Proc. Intensif. For Chem. Ind., 18, BHR Group, London, P.1

Rév E., **1994**,
Reactive distillation and kinetic azeotropy,
 Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 33, pp. 2174-2179.

Roth M. et **Knoche K.F.**, **1989**,
Thermochemical water splitting through direct HI decomposition from H₂O-HI-I₂ solutions,
 Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 14, No. 8, pp. 545-549.

Rouzineau D., **2002**,
Simulation de techniques séparatives biphasiques multiconstituants réactives : modèle de transfert et validation expérimentale – application à la distillation réactive,
 Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT) – Laboratoire de Génie Chimique (LGC).

S

Saito S., Michisita T. et Maeda S., **1971**,
Separation of meta and para xylene mixture by distillation accompanied with chemical reaction,
 Jour. Chem. Eng. Jap., Vol. 4, No. 1.

Sakurai M., Nakajima H., Onuki K., Ikenoya K. et Shimizu S., **1999**,
Preliminary process analysis for the closed cycle operation of iodine-sulfur thermochemical hydrogen process,
 International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 24, pp. 603-612.

Sakurai M., Nakajima H., Onuki K. et Shimizu S., **2000a**,
Investigation of 2 liquid phase separation characteristics on the iodine-sulphur thermochemical hydrogen production process,
 International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 25, pp. 605-611.

Sakurai M., Nakajima H., Amir Rusli, Onuki K. et Shimizu S., **2000**,
Experimental study on side reaction occurrence condition in the iodine-sulphur thermochemical hydrogen production process,
 International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 25, pp. 613-619.

Melles S., Grievink J. et Schrans M. S., **2000**,
Optimisation of the conceptual design of reactive distillation columns,
 Chem. Eng. Sci., Vol. 55, pp. 2089-2097.

Savarit R., **1925**,
 Art et Métiers, pp. 65, 142, 178, 241, pp. 206-307.

Seydel R. et Hlavacek V., **1987**,
Role of continuation in engineering analysis,
 Chem. Eng. Sci., Vol. 42, pp. 1281.

Seader J. D. et **Henley E. J.**, **1998**,
Separation Process Principles,
Wiley, New York 1998.

Schembecker G. et **Tlatlik T.**, **2003**,
Process synthesis for reactive separations,
Chem. Eng. Proc., Vol. 42, pp. 179-189.

Schoenmakers G. et **Bessling B.**, **2003**,
Reactive and catalytic distillation from an industrial perspective,
Chem. Eng. Proc., Vol. 42, pp. 145-155.

Shindo Y., **Ito N.**, **Haraya K.**, **Hakuta T.** et **Yoshitome H.**, **1984**,
Kinetics of the catalytic decomposition of hydrogen iodine in the thermochemical hydrogen production,
International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 9, No. 8, pp. 695-700.

Shoemaker J.D. et **Jones E.M.**, **1987**,
Cumene by catalytic distillation,
Hydrocarbon Processing, Vol. 66, pp. 57-58.

Siirola J.J., **1995**,
An industrial perspective on process synthesis,
AIChE Symposium series, No. 304, Vol. 91, pp. 222-233.

Smith L.A., **1990**,
Method for the preparation of methyl tertiary butyl ether,
US patent No. 4978807.

Smith J.M., **1981**,
Chemical engineering kinetics,
McGRAW-HILL INTERNATIONAL EDITIONS, pp. 663.

Staffan H. et **Hagander P.**, **2005**,
Mid- Ranging control of the cooling temperature for an open plate reactor,
Department of automatic control, Lund Institute of Technology.
www.control.lth.se/~staffan/reglernote_poster.pdf

Stankiewicz A. et **Moulijn J.A.**, **2000**,
Process intensification : transforming chemical engineering,
Chem. Eng. Prog., pp. 22-34.

Stein E., **Kienle A.** et **Sundmacher K.**, **2000**,
Separation using coupled reactive distillation columns,
Chem. Eng., pp. 68-72.

Stichlmair J. et **Fair J. D.**, **1998**,
Distillation – Principles & Practice,
John Wiley, London, pp. 524.

Subawalla H. et **Fair J.R.**, **1999**,
Design guidelines for solid-catalysed reactive distillation systems,
Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 38, pp. 3696-3709.

Sundmacher K. et **Hoffman U.**, **1995**,
Oscillatory vapor-liquid transport phenomena in a packed reactive distillation column for fuel ether production,
Chem. Eng. and Biochem. Eng., Vol. 57, No. 2, pp. 219-228.

Sundmacher K., Gerd U. et Ulrich H., **1999**,
Multiple reaction in catalytic distillation processes for the production of fuel oxygenates MTBE and TAME: analysis by rigorous model and experimental validation,
Chem. Eng. Sci., Vol. 54, pp. 2839-2847.

Sundmacher K. et **Kienle A.**, **2003**,
Reactive distillation status and future directions,
WILEY-VCH, pp. 278.

T

Taylor R. et **Krishna R.**, **2000**,
Modelling reactive distillation,
Chem. Eng. Sci., Vol. 55, pp. 5183-5229.

Thery R., **2002**,
Analyse de faisabilité, synthèse et conception de procédés de distillation réactive,
Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT) – Laboratoire de Génie Chimique (LGC).

Thery R., Meyer X.M. et Joulia X., **2005a**,
Analyse de faisabilité, synthèse et conception de procédés de distillation réactive : état de l'art et analyse critique,
Can. Jour. Chem. Eng., Vol. 83, pp. 242-266.

Thery R., Meyer X.M., Joulia X. et Meyer M., **2005b**,
Preliminary design of reactive distillation columns,
Chem. Eng. Res. Des., Vol. 83(A2), pp. 379-400.

Thong D.Y.C., Castillo F. J. L. et Towler G.P., **2000**,
Distillation design and retrofit using stage-composition lines,
Chem. Eng. Sci., Vol. 55, pp. 625-640.

U

Ung S. et Doherty M.F., **1995**,
Synthesis of reactive distillation systems with multiple equilibrium chemical reactions,
Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 34, pp. 2555-2565.

V

Van Dongen D. et **Doherty M.F.**, **1985**,
Design and synthesis of homogeneous azeotropic distillations 1. Problem formulation for a single column,
Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 24, pp. 454-463.

Velo E., Puiginaer L. et Recasens F., **1988**,
Inhibition by product in the liquid phase hydration of isobutene to tert-butyl alcohol- kinetics and equilibrium studies,
Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 27, pp. 2224-2231.

Venimadhavan G., Buzad G., Doherty M.F. et Malone M.F., **1994**,
Effect of kinetics on residue curve maps for reactive distillation,
AIChE Journal, Vol. 40, No. 11, pp. 1814-1824.

Venimadhavan G., Malone M.F. et Doherty M.F., **1999**,
Bifurcation study of kinetic effects in reactive distillation,
AIChE Journal, Vol. 45, No. 3, pp. 546-556.

Vidal J., 1997,
Thermodynamique : Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière,
TECHNIP EDITIONS, Paris, pp. 500.

W

Wahnschaff O.M., Koeler J.W., Blass E. et Westerberg A.W., 1992,
The product composition regions of single-feed azeotropic Distillation columns,
Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 31, pp. 2345-2362.

Wuster G., 1979,
Dissertation,
RWTH- Aachen.

Titre : Généralisation d'une approche de conception de procédés de distillation réactive : application à la production d'hydrogène par le cycle thermochimique Iode-Soufre.

Résumé :

La distillation réactive constitue une voie de production prometteuse pour améliorer les procédés conventionnels. Cependant les méthodes, outils et applications proposés dans la littérature se limitent aux systèmes réactifs en phase liquide. L'objectif majeur des travaux est ainsi de généraliser l'approche de conception séquentielle et hiérarchisée proposée par R. Théry (2002). Au niveau des outils, un modèle mathématique général de condensation et d'évaporation ouvertes de systèmes réactifs à l'équilibre, applicable quelque soit la phase dans laquelle a lieu la réaction est développé. Au niveau de l'approche, les méthodes pour l'analyse de faisabilité, la synthèse et la conception sont étendues et adaptées au cas d'une réaction chimique en phase vapeur. Les outils développés et la méthodologie proposée sont appliqués à la conception d'un procédé de distillation réactive en phase vapeur pour la production d'hydrogène à partir de solutions de H_2O -HI- I_2 du cycle thermochimique I-S.

Mots clefs :

Distillation réactive, systèmes réactifs en phase vapeur, analyse de faisabilité, synthèse, conception, production d'hydrogène.

Title : Extension of a reactive distillation process design methodology: application to the hydrogen production through the Iodine-Sulfur thermochemical cycle.

Summary :

Reactive distillation is a promising way to improve classical processes. This interest has been comforted by numerous successful applications involving reactive systems in liquid phase but never in vapour phase. In this context, general design tools have been developed for the analysis of reactive distillation processes whatever the reactive phase. A general model for open condensation and evaporation of vapour or liquid reactive systems in chemical equilibrium has been written and applied to extend the feasibility analysis, synthesis and design methods of the sequential design methodology of R. Thery (2002). The extended design methodology is applied to the industrial production of hydrogen through the iodine-Sulphur thermochemical cycle by vapour phase reactive distillation. A column configuration is proposed with better performance formerly published configuration.

Key words :

Reactive distillation, Vapour phase reactive systems, General design methodology, Hydrogen production.